Aix-Marseille
1972

N° D'ORDRE : A.O.6875

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CLAUDE ZAHRA

Etude Thermocinétique de réactions lentes en Chimie Organique

soutenue le 8 Novembre 1972 devant la Commission d'Examen

M. M. NAUDET	Président
Mlle L. LAGARDE M. H. TACHOIRE	Examinateurs
M. F. BECKER	Invité

N° D'ORDRE : A.O.6875

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CLAUDE ZAHRA

Etude Thermocinétique de réactions lentes en Chimie Organique

soutenue le devant la Commission d'Examen

M. M. NAUDET Président

Mlle L. LAGARDE
M. H. TACHOIRE } Examinateurs

M. F. BECKER Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE PROVENCE

Président : F. BOREL

Secrétaire général : C. MOYNAULT

PROFESSEURS

M.M.	J. VALENSI	Mécanique Expérimentale des Fluides
	P. ROUARD	Physique générale
	P. DESNUELLE	Chimie biologique
	M. MERIGOUX	Physique industrielle
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	G. CARPENI	Chimie
	Y. DOUCET	Physique
	J.M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
	J. METZGER	Chimie organique
	L. FOURES	Mathématiques
	D. MALE	Physique
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées
	M. NAUDET	Chimie des corps gras
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée
	A. VISCONTI	Physique théorique
	A. BLANCHARD	Mathématiques générales
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	M. PERROT	Physique
	P. QUEZEL	Botanique
	E. CRAUSSE	Physique (Avignon)
	A. JULG	Chimie théorique
	S. TAXI (Mme)	Géologie historique
	F. TESSIER	Géologie générale
	M.L. FURNESTIN (Mme)	Biologie animale
	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique

M.M.	M. LAFFITTE	Chimie
	R. FRAISSE	Mathématiques
	C. BLANCHARD (Mme)	Mathématiques
	R. NEGRE	Biologie végétale
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	J.M. SURZUR	Chimie organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. HERVE	Electronique
	H. BODOT	Chimie
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	M. BONNEAU	Mathématiques
	J.C. TRAYNARD	Chimie industrielle
	C. CLARION (Mle.)	Mécanique des fluides
	A. PONS	Botanique
	A. GIRARDIE	Zoologie
	J.C. MAIRE	Chimie
	M. SIMON	Physiologie animale
	J. MANDELBROJT	Physique
	J.P. DAVID	Physique
	M. BIZOUARD	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.M.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
	R. CHANDEBOIS (Mle)	Biologie animale
	H. GUENOCHE	Mathématiques appliquées
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique
	F. PECAUT (Mme)	Mathématiques (Avignon)
	J. HENNEQUIN	Electronique
	S. GUEIRARD (Mle)	Pétrographie
	C. FEUGEAS	Chimie
	J. CABANÉ	Chimie
	G. RASIGNI	Physique
	S. COMBET	Chimie
	R. GARRON	Physique expérimentale
	M. CADILHAC	Physique
	B. WAEGELL	Chimie
	G. MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique
	F. HALBWACHS	Physique (Avignon)
	R. PETIT	Physique
	M. HUGON	Psycho-physiologie
	M. PICHENOT (Mle)	Biologie végétale
	M. GILLET	Physique

M.M.	J.P. ROGGERO	Chimie (Avignon)
	L. SARDA	Biochimie
	C. ROMAN	Physiologie animale
	A. GILLET	Mathématiques
	S. MARTINUZZI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M.M.	H. PATIN	Chimie
	J. CRESP	Biologie animale
	M. BENARROCHE	Physique
	H. TACHOIRE	Chimie
	E.J. VINCENT	Chimie
	L. VICENTE	Biologie animale
	J. MANUCEAU	Mathématiques
	R. GUERMEUR	Physique
	M. DELAAGE	Biochimie
	F. CATZIGRAS (Mle)	Géologie
	M. SIRUGUE (Mme)	Physique
	H. MERDY	Physique
	L. PUJOL	Chimie
	A. LAVAGNE	Biologie végétale
	J. GIUDICELLI	Biologie animale
	M. FOUGEREAU	Biochimie
	G. NOAT	Physiologie végétale
	R. BOUDET	Mathématiques
	R. STREIFF	Chimie
	J.P. BELAICH	Microbiologie
	P. NEUVILLE	Biologie végétale
	J.P. SOUBLIN	Mathématiques
	S. DELACHE (Mme)	Mathématiques

	G. FARDOUX	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. MORIN	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. BALLET	Mathématiques (Chargé d'enseignement)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545827_0023

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme.

Qu'il nous soit permis de témoigner notre gratitude à Mademoiselle L. LAGARDE qui l'a dirigé et a suivi sa progression avec un intérêt constant.

Monsieur le Professeur M. NAUDET a bien voulu nous faire l'honneur de présider notre Jury de thèse. Son avis éclairé sur de nombreux points pratiques et théoriques nous a été précieux. Qu'il veuille bien agréer l'expression de notre vive reconnaissance.

Monsieur le Professeur H. TACHOIRE nous a fait bénéficier de son expérience de thermochimiste. Nous tenons à lui exprimer notre sincère gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail.

Nous exprimons nos vifs remerciements à Monsieur le Professeur F. BECKER de l'Institut de Chimie physique de Francfort/Main, qui a accepté, avec bienveillance, de juger notre thèse.

Enfin nous sommes heureux de remercier tous nos camarades du laboratoire, enseignants et techniciens, pour leur efficace collaboration.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I - TRAVAUX ANTERIEURS

I - Etudes réalisées par analyse thermique différentielle
II - Etudes réalisées par mesures thermométriques
III - Etudes réalisées par calorimétrie de flux.

CHAPITRE II - PRINCIPE DE L'ETUDE THERMOCINETIQUE PAR MICRO-CALORIMETRIE CALVET

I - Description du microcalorimètre
II - Théorie de fonctionnement

1. Etablissement de l'équation de TIAN
2. Etalonnage
3. Détermination des constantes de temps

III - Thermogénèse et thermocinétique
IV - Analyse des thermogrammes

1. Cinétiques d'ordre 0
2. Cinétiques d'ordre 1
3. Cinétiques d'ordre 2

a) Réactifs en quantités stoechiométriques
b) Réactifs en quantités non stoechiométriques

4. Cinétiques d'ordre quelconque α - Réactifs en quantités stoechiométriques
5. Généralisation - Expression simplifiée

CHAPITRE III - VERIFICATION DE LA VALIDITE DE LA METHODE PROPOSEE ET EXEMPLES D'APPLICATIONS

I - Etude critique des techniques expérimentées parallèlement à la microcalorimétrie

1. Dosages chimiques
2. Chromatographie en phase gazeuse
3. Conductimétrie
4. Conclusion

II - Examen des conditions expérimentales

1. En microcalorimétrie

a) Appareillage
b) Dispositif d'injection
c) Enregistrement d'un thermogramme et exploitation des mesures

2. En conductimétrie

a) Appareillage
b) Mise en oeuvre d'une expérience
c) Analyse des courbes enregistrées
d) Exploitation des mesures

III - Résultats expérimentaux

A. Réactions du second ordre

1. Saponification des esters

a) Saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse en milieu hydroalcoolique
b) Grandeurs thermodynamiques et cinétiques de la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle
c) Rôle du solvant

2. Quaternation des amines tertiaires

a) Conditions opératoires
b) Etude conductimétrique
c) Etude microcalorimétrique

B. Réactions du premier ordre. Solvolyse des chlorures d'acide.

1. Hydrolyse du chloroformiate d'éthyle

a) Examen des conditions expérimentales
b) Résultats
c) Influence de la température
d) Influence de la constante diélectrique du solvant
e) Influence de la teneur en eau du solvant
f) Discussion des résultats

2. Ethanolyse du chlorure de benzoyle

CONCLUSION

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Toute transformation chimique est un phénomène complexe régi par des facteurs physiques, chimiques et cinétiques variés.

La connaissance d'un système en cours d'évolution implique la description, aussi complète que possible, des propriétés des substances concernées, nécessite la définition des caractères thermodynamiques et cinétiques du système et aboutit à la détermination des constantes qui interviennent dans les relations quantitatives exprimant la loi du phénomène.

Lorsque les mesures sont réalisées en solution aqueuse et font intervenir des composés inorganiques, les méthodes d'études cinétiques sont nombreuses et variées. Elles font appel à des techniques diverses (dosages chimiques ou méthodes physiques) nécessitant un appareillage dont l'importance et la complexité peuvent être très différentes. Le choix de la technique est alors guidé par la précision qu'on peut en espérer, la facilité de mise en oeuvre et la simplicité du développement mathématique qu'elle implique pour aboutir à l'équation de vitesse et aux données cinétiques cherchées.

Par contre, les solvants organiques peu ou pas dissociants se prêtent difficilement à un dosage simple et précis des réactifs ou à certaines mesures physiques usuelles telles que la conductimétrie ou l'électrométrie.

Etudiant le mécanisme de réactions en milieu non aqueux, KIVINEN affirme que "l'étude de telles réactions a été, dans une certaine mesure, limitée par le manque de méthodes simples permettant de suivre leur déroulement".

Au cours du présent travail, nous nous sommes proposé de développer une technique d'étude cinétique, certes connue, mais encore bien peu appliquée, fondée sur la mesure de l'effet thermique accompagnant les réactions, et susceptible d'être utilisée alors que les méthodes conventionnelles sont en défaut.

La quantité de chaleur associée à une transformation chimique intervenant en solution diluée est directement proportionnelle à la quantité de réactif transformée, ce qui rend possible la détermination des vitesses de réaction au moyen d'un calorimètre.

Cette technique, très générale étant donné qu'il n'existe pas de réaction athermique, permet d'obtenir, simultanément, les paramètres cinétiques et la variation d'enthalpie d'une réaction chimique.

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons passé en revue quelques unes des principales techniques calorimétriques utilisées pour l'étude cinétique de réactions simples et le mode d'exploitation de leurs résultats.

Puis, après un bref rappel du principe du microcalorimètre CALVET et de ses propriétés essentielles, nous nous sommes intéressé à la mise en équation des thermogrammes et à leur exploitation. Ce traitement permet d'aboutir rapidement et avec une précision satisfaisante, aux données cinétiques liées aux réactions de différents ordres.

La validité de la méthode thermocinétique et des équations proposées a été contrôlée sur la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle en milieu hydroalcoolique. Une étude expérimentale préliminaire nous a conduit à choisir la conductimétrie pour réaliser ce contrôle. Une critique sommaire des différentes techniques utilisées au cours des essais permet de justifier ce choix.

Nous avons ensuite appliqué les techniques adoptées à l'étude de l'hydrolyse alcaline de plusieurs esters à chaîne droite dans différents solvants.

Réalisées à plusieurs températures et dans des milieux de constante diélectrique différente, les mesures cinétiques nous ont fourni les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de cette réaction.

Nous avons poursuivi l'étude de cinétiques du second ordre en effectuant des mesures analogues sur des réactions qu'il est difficile de suivre par les techniques habituelles dans certains milieux organiques.

La quaternation des amines tertiaires est un exemple de réaction bimoléculaire pour lequel, la détermination des constantes cinétiques par conductimétrie ou par dosage des réactifs n'est pas commode. Nous avons appliqué la technique thermocinétique à l'étude des réactions iodure de méthyle - triéthylamine et iodure de méthyle - tripropylamine dans l'éthanol.

Parmi les réactions du premier ordre ou du pseudo-premier ordre, nous avons choisi la solvolyse des chlorures d'acide.

- L'hydrolyse du chloroformiate d'éthyle dans différents mélanges eau-dioxanne a pu être suivie conjointement par microcalorimétrie et par conductimétrie.

- Par contre, l'étude conductimétrique de l'éthanolyse du chlorure de benzoyle n'est pas aisée. Seule l'étude thermocinétique a donc été réalisée.

CHAPITRE PREMIER

TRAVAUX ANTERIEURS

L'étude cinétique de réactions chimiques par des méthodes thermiques a été assez rarement réalisée. L'emploi des techniques physico-chimiques classiques est beaucoup plus répandu.

Nous avons relevé, dans la littérature, quelques unes des plus récentes études thermocinétiques de réactions en solution. L'examen du principe de la mesure et du mode d'exploitation des données permet de juger l'efficacité de chaque technique dans ce domaine particulier d'utilisation et de comparer ses avantages à ceux de la microcalorimétrie CALVET que nous avons adoptée.

Malgré les caractères particuliers de chacun des appareils utilisés pour la réalisation de ces travaux, nous pensons pouvoir distinguer trois grandes catégories :

- Analyseurs thermiques différentiels, lorsque la méthode consiste à suivre l'évolution, en fonction de la température, d'une différence de température entre le mélange réactionnel et un milieu inerte de référence ;

- Calorimètres à thermomètre, lorsque la quantité de chaleur dégagée par la réaction est déterminée par la mesure de la température du milieu réactionnel ;

- Fluxmètres dans le cas où on enregistre le débit thermique traversant la cellule contenant les réactifs.

I - Etudes réalisées par analyse thermique différentielle

Un analyseur thermique différentiel adapté à l'étude cinétique de réactions en solution comprend deux cellules plongeant dans un bain. Une cellule contient les réactifs en solution dans un solvant approprié, l'autre le solvant pur ou un autre liquide inerte. Le mélange des réactifs s'opère à une température suffisamment basse pour que le système n'évolue pratiquement pas, puis, la température du bain est élevée progressivement. La température du milieu réactionnel ainsi que la différence de température entre les deux cellules sont mesurées en fonction du temps à l'aide d'un thermocouple différentiel relié à un amplificateur et à un potentiomètre enregistreur.

L'établissement des équations de l'équilibre thermique entre les cellules et le thermostat est simplifié si on fait intervenir les hypothèses suivantes :

- la température dans les cellules respectives est uniforme (condition obtenue par une agitation convenable) ;

- la chaleur est transmise uniquement par conduction et les fuites thermiques par les fils des thermocouples sont négligeables ;

- les coefficients de fuites thermiques sont égaux (les cellules doivent être rigoureusement identiques et remplies au même niveau).

On démontre alors aisément que l'aire totale inscrite sous la courbe enregistrée est proportionnelle à la quantité de chaleur fournie par la réaction, le facteur de proportionnalité étant égal au coefficient de fuites thermiques, caractéristique des cellules et de leur contenu.

En supposant que la quantité de chaleur dégagée dans un petit intervalle de temps est directement proportionnelle à la quantité de matière ayant réagi, on établit une équation donnant la constante de vitesse, k, d'une réaction d'ordre α par rapport à un constituant, à une température donnée, à partir de la pente $\frac{d\Delta T}{dt}$ et de l'élongation ΔT de la courbe à cette température.

En donnant à α une valeur quelconque, k peut être calculée à toutes les températures correspondant à l'étendue de la courbe. Le tracé de Log k en fonction de 1/T est linéaire si la valeur de α a été correctement choisie. Il permet de calculer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence de la réaction.

Cette méthode se caractérise par une grande simplicité de mise en oeuvre. Elle présente comme avantage incontestable, la rapidité des mesures. Elle a été appliquée par BORCHARDT et DANIELS (1) à l'étude de la décomposition du chlorure de benzènediazonium et de l'action de l'iodure d'éthyle sur la N - N - diméthylaniline).

Toutefois, ce dispositif ne permet pas de suivre une cinétique à température constante. Cela constitue un inconvénient majeur. Ne fournissant qu'un bilan thermique global, il n'est adapté qu'à l'analyse thermocinétique de réactions simples.

L'exploitation des thermogrammes, nécessitant la mesure de deux aires et le tracé graphique de la pente en un point de la courbe, ne permet pas d'atteindre une grande précision sur la détermination des constantes de vitesse.

Par manque de sensibilité, l'emploi de ce procédé reste limité aux réactions dont l'effet thermique est relativement grand et nécessite, par là-même, des quantités assez importantes de réactifs.

Pour ces diverses raisons, cette technique n'est pas susceptible de déceler des réactions intermédiaires d'importance secondaire.

II - Etudes réalisées par mesures thermométriques

BAUMGARTNER et DUHAUT (2) ont expérimenté un dispositif permettant une étude isotherme.

L'appareil utilisé à la forme d'un cylindre à double paroi. Dans l'enveloppe extérieure circule un débit d'eau dont la température T_o est maintenue constante. Les réactifs et le solvant, initialement à la température T_o, sont introduits dans le réacteur à l'instant zéro. Un thermocouple différentiel permet de suivre, en fonction du temps, la variation de température ΔT entre le milieu réactionnel et le thermostat.

Les auteurs établissent une expression donnant le degré d'avancement de la réaction à un instant donné, à partir des aires inscrites sous la courbe enregistrée entre les instants 0 et t, 0 et ∞ . Ils tracent ensuite point par point la courbe cinétique du phénomène.

Ce procédé peut amener une indétermination importante sur la constante de vitesse de la réaction, d'autant plus que, dans les effets thermiques représentés par les aires précédentes, il intervient les chaleurs de mélange des réactifs qui peuvent ne pas être négligeables.

Cette méthode, valable pour les réactions rapides, ne peut s'appliquer que dans le cas où le dégagement de chaleur est proportionnel à la variation de concentration d'un réactif.

Peu sensible, elle nécessite l'emploi de grandes quantités de produits et des solutions relativement concentrées.

Les auteurs l'ont appliquée à l'étude de l'hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle dans l'eau.

LAZNIEWSKI (3 - 4) a repris une technique proposée par SWIETOSLAWSKI (5), nommée microcalorimétrie dynamique.

Le calorimètre, placé dans une enceinte isotherme, échange de la chaleur avec les parois de cette enceinte, conformément à la loi de NEWTON. Sa température tend asymptotiquement vers celle du thermostat suivant une loi exponentielle.

Lorsque le vase réactionnel est le siège d'un processus thermique dont la cinétique est donnée par une fonction g(t), la vitesse globale de l'échange thermique peut être exprimée par l'équation différentielle :

$$\frac{df(t)}{dt} = -\beta f(t) + \frac{dg(t)}{dt} \qquad \{1\}$$

où f(t) réprésente l'écart de température entre le calorimètre et les parois de l'enceinte isotherme,

β est la constante de refroidissement.

L'intégrale de cette équation :

$$g(t) = f(t) + \beta \int_0^t f(t)\,dt + f_o + g_o \qquad \{2\}$$

fournit la loi de la cinétique étudiée.

f_o est l'écart de température entre le calorimètre et le thermostat au temps 0,

$g_o = 0$ (par la nature même du problème).

On calcule ainsi la loi g(t) à partir de la courbe température - temps, f(t), et de son intégrale qu'on évalue graphiquement. La fonction g(t) définit la cinétique et l'effet thermique global du processus étudié.

Cette formule est valable dans le cas où les conditions d'échange thermique entre les parois du calorimètre et les soudures du thermocouple sont bonnes, ou lorsque les variations

de température du calorimètre ne sont pas trop rapides. Si ces conditions ne sont pas remplies, il convient de faire intervenir une correction due à l'inertie des soudures du thermocouple, mais ce n'est qu'en cas de processus thermique très rapide que ces corrections peuvent être de quelque importance.

La méthode a été appliquée à l'étude de l'inversion du saccharose en milieu acide dont la cinétique est bien connue et dont l'effet thermique a été mesuré par d'autres auteurs (6 - 7)

Cette technique permet d'étudier des réactions de vitesses très différentes, avec, toutefois, beaucoup plus de facilité pour les réactions lentes.

Nous relevons pourtant quelques inconvénients déjà rencontrés dans les méthodes précédentes :

Le thermogramme enregistré ne permet pas d'atteindre directement les constantes de la réaction. Les transformations graphiques diminuent la fiabilité de la méthode.

L'emploi d'un nombre trop réduit de thermocouples ne semble pas convenir à des mesures thermocinétiques très précises.

L'élévation de la température du vase réactionnel apporte une imprécision non négligeable sur la constante de vitesse de la réaction.

BECKER et al. (8 - 9) et VILCU et CIOCAZANU (10) ont utilisé un calorimètre à jaquette isotherme pour suivre la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle ou de méthyle.

Le vase calorimétrique est suspendu à l'intérieur d'un récipient étanche, lui-même placé dans un thermostat de précision.

La quantité de chaleur dégagée par la réaction élève la température du vase calorimétrique. L'évolution thermique correspondante est suivie à l'aide d'un dispositif thermométrique approprié (thermomètre à résistance, sonde ...).

Pour un travail adiabatique, et en l'absence d'agitation, la vitesse de variation de la température du calorimètre est, à chaque instant, proportionnelle à la puissance thermique du processus étudié.

Dans le cas le plus général, il y a lieu de faire intervenir les fuites thermiques entre le vase réactionnel et le thermostat (loi de NEWTON), ainsi que la chaleur d'agitation.

Les auteurs établissent une équation donnant la constante de vitesse des réactions du premier et du second ordres, à partir des quantités de chaleur Q_o, Q_∞ et $Q(t)$ développées dans le calorimètre.

Q_o étant la quantité de chaleur se rapportant à la dissolution et au mélange des réactifs,

Q_∞, la quantité de chaleur développée dans le cas de la transformation complète d'un réactif,

$Q(t)$, la quantité de chaleur développée au temps t.

Les chaleurs de mélange et la chaleur d'agitation sont déterminées par des essais particuliers.

$Q(t)$ est obtenue à partir de la courbe $\Delta T(t)$ établie expérimentalement tandis que Q_∞ est calculée à partir d'un certain nombre de valeurs $Q(t)$.

Cette méthode, théoriquement très exacte puisqu'elle tient compte des effets secondaires (mélange des réactifs) ainsi que de la variation de la constante de vitesse avec la température, présente l'inconvénient de ne pas fournir un moyen d'exploitation directe et simple des données thermochimiques.

Elle a cependant permis aux auteurs de déterminer l'enthalpie des réactions étudiées à 0,2% près et la constante de vitesse à 2 ou 3 % près.

III - Etudes réalisées par calorimétrie de flux.

Nous avons inclus dans la catégorie des fluxmètres, les calorimètres à changement d'état.

Dans ce type d'appareil, la quantité de chaleur traversant la paroi du vase réactionnel modifie les proportions relatives de deux phases en équilibre.

SMITH (11) s'est servi d'un calorimètre à glace de BUNSEN (12) pour étudier quelques cinétiques du premier ordre.

Dans ce cas, les variations de volume, correspondant au changement de phase du système glace-eau, sont proportionnelles aux quantités de chaleur dégagées.

A partir de la fonction $\Delta V(t)$ obtenue, on peut calculer directement la constante de vitesse de la réaction. L'exploitation des données par la méthode de GUGGENHEIM (13) est assez simple.

Cette technique permet de déterminer facilement, et avec une précision convenable, les constantes cinétiques de réactions homogènes ou non, si la quantité de chaleur dégagée est directement proportionnelle à la variation de concentration d'un réactif.

Un facteur en limite toutefois l'application : la vitesse de transfert de chaleur du mélange réactionnel au manteau de glace doit être grande par rapport à la vitesse d'évolution thermique de la réaction chimique. Quand cette condition est remplie, la température du mélange réactionnel demeure voisine de 0°C et la vitesse de fonte de la glace est directement proportionnelle à la vitesse de la réaction.

Le principal inconvénient de cette technique réside dans le fait que la température est imposée par le changement de phase concerné.

Le calorimètre différentiel jumelé (CDJ 2) mis au point par DUBOIS et HERZOG (14 - 15) présente de nombreux points communs avec le microcalorimètre à compensation de TIAN (16).

Il est composé de deux cellules maintenues à la même température par un apport d'énergie exactement mesuré. Cette énergie est fournie par un courant électrique, d'intensité constante, réglable et commandée en tout ou rien par un servomécanisme assurant l'égalité des températures dans les cellules.

Les températures des deux cellules étant variables, il existe nécessairement des fuites thermiques entre elles et l'enceinte externe du calorimètre. Afin de contrôler et de mesurer ces fuites, l'ensemble calorimétrique est placé dans un thermostat.

Cet appareil, dont la constante de temps est de l'ordre de 1,5 à 2 secondes, permet de suivre des cinétiques dont le temps de demi-réaction varie de 20 secondes à 1 heure.

Les auteurs ont appliqué leur technique à des réactions simples déjà étudiées (décomposition du diacétone-alcool, inversion du saccharose, saponification de l'acide acétylsalicylique), puis à une réaction considérée comme un modèle simple et exploitée en thermocinétique par STURTEVANT (7), la mutarotation des α et β - D - glucoses.

L'application de la méthode à une réaction complexe à plusieurs étapes - oximation des cétones - s'est révélée délicate et n'a pas abouti à la détermination des différentes constantes cinétiques.

La transformation graphique, par approximations successives, de l'expression logarithmique de la chaleur en fonction du temps, conduisant aux grandeurs cinétiques et à l'enthalpie de la réaction, est, à nos yeux, le point criticable de la méthode. Elle en limite nécessairement la précision.

C H A P I T R E II

PRINCIPE DE L'ETUDE THERMOCINETIQUE PAR MICROCALORIMETRIE CALVET

I - Description du microcalorimètre.

Le microcalorimètre différentiel CALVET a fait l'objet d'une étude très détaillée (17 - 18).

C'est un fluxmètre constitué de deux éléments microcalorimétriques placés dans un thermostat à enceintes multiples et reliés selon le mode différentiel (un élément laboratoire, un élément témoin).

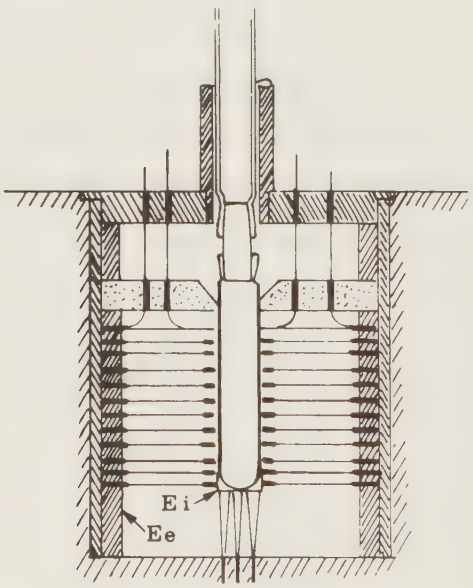


Figure 1

Chaque élément (fig. 1) comprend :

- une cellule cylindrique (diamètre 17 mm, hauteur 110 mm, capacité utile 10 cm3) pénétrant à frottement doux dans une douille fixe en argent de 0,2 mm d'épaisseur. La paroi

de cette douille constitue l'enceinte interne E_i du microcalorimètre ;

- une enceinte métallique de grande capacité thermique, maintenue à une température constante, appelée enceinte externe E_e ;

- deux piles thermoélectriques reliant les enceintes interne et externe.

.- l'une est connectée à un galvanomètre très sensible ; c'est la pile détectrice. Elle sert à enregistrer la différence de température entre les deux enceintes ;

.- l'autre peut être reliée à un générateur de courant continu et servir à produire, par effet PELTIER, la compensation de la quantité de chaleur fournie dans le cas d'une réaction exothermique.

Ces deux piles, qui peuvent être mises en série, permettent d'obtenir trois sensibilités par une simple commutation.

Les thermocouples, supportés par des plaquettes rectangulaires de mica, sont disposés autour de la cellule suivant des plans diamétraux. Ces thermocouples sont tous identiques et les intervalles qui les séparent sont égaux. Grâce à cette distribution et à la présence d'un nombre de couples suffisant, la force électromotrice de la pile détectrice est constamment proportionnelle au flux de chaleur traversant la cellule, quelle que soit la répartition des températures à la surface et à l'intérieur de celle-ci.

Ce résultat est d'une très grande importance : il permet de ne pas s'occuper de la disposition intérieure de la cellule et évite d'avoir recours à une agitation pour obtenir une transmission uniforme du flux thermique. L'agitation est en effet toujours imparfaite même si elle est réalisée simultanément dans les deux récipients (le contenu de ces récipients peut être différent et les frottements mécaniques également).

Cette disposition des thermocouples, ainsi que le choix judicieux des isolants thermiques ou électriques, permettent de réaliser un excellent contact thermique des soudures externes avec le bloc métallique et rendent pratiquement nulle l'accumulation de chaleur dans les matériaux compris entre les deux enceintes (ou déséquilibre thermique externe). La capacité calorifique apparente de l'élément calorimétrique demeure constante quelle que soit la quantité de chaleur qui y est développée et la durée de l'échauffement.

Afin d'éviter un déséquilibre entre les deux cellules, il convient de rendre égales, ou tout au moins aussi voisines que possible, les capacités calorifiques de leur contenu.

La disposition des deux éléments à l'intérieur d'un thermostat à enceintes multiples élimine l'influence des fluctuations de la température extérieure. Le problème, pratiquement insoluble,de la fixité de la température dans le temps, est remplacé par celui, plus simple, de son équirépartition spatiale.

Ce montage permet d'obtenir un zéro expérimental rigoureusement constant. Sa fidélité est telle qu'on peut l'employer avec sûreté pour des mesures dont la durée est de plusieurs jours.

Le nombre élevé de thermocouples utilisé (1000 lorsque les deux piles sont reliées en série) donne au microcalorimètre CALVET une sensibilité très grande. Il permet de mesurer des débits de chaleur de l'ordre de 0,2 microwatt et il détecte de très faibles variations de température (de l'ordre de 10^{-3} degré), ce qui est extrêmement important pour l'étude cinétique. On sait combien est grande l'influence des variations de température sur la vitesse des réactions chimiques.

De plus, il est très maniable et fournit des lectures rapides et un enregistrement continu du débit de chaleur produit.

Ce bref exposé du principe du microcalorimètre CALVET permet de mettre en évidence quelques qualités extrêmement précieuses qui en font un appareil oscillographe, particulièrement bien adapté à l'étude thermocinétique des réactions lentes.

II - Théorie de fonctionnement

Une théorie simplifiée du microcalorimètre consiste à supposer qu'à chaque instant, tous les points de l'enceinte interne et de son contenu sont à une même température Θ_i. Il est bien évident que cette hypothèse ne représente pas la réalité. Il y a, en fait, une hétérogénéité de température lorsque la cellule contient une source de chaleur. C'est ce que les auteurs ont désigné sous le nom de déséquilibre thermique interne. Toutefois, une étude détaillée montre que l'uniformité de température peut être admise à condition de faire intervenir une capacité calorifique apparente supérieure à la capacité calorifique réelle.

D'autre part, le milieu qui entoure complètement l'enceinte interne est en équilibre thermique avec l'autre série de soudures des thermocouples. Il constitue l'enceinte externe et se trouve à la température Θ_e.

1. *Etablissement de l'équation de TIAN*

Considérons les échanges de chaleur relatifs à un élément microcalorimétrique.

La puissance calorifique **W** (t) développée dans la cellule à l'instant t, est, en partie, perdue sous forme d'un flux de chaleur Φ qui sort de la cellule :

$$\Phi = p\,(\Theta_i - \Theta_e) = p\,\Theta \qquad \{3\}$$

en posant $\Theta = (\Theta_i - \Theta_e)$

p est une constante désignant le flux de chaleur perdu par la cellule pour un écart de température de 1 degré entre les enceintes interne et externe. Elle s'exprime en cal. $sec.^{-1}$ $degré^{-1}$.

La fraction qui n'est pas perdue sert à élever la température de l'enceinte interne de $d\Theta$ dans le temps dt.

Si μ désigne la capacité calorifique apparente du contenu de l'enceinte interne, la puissance dépensée est égale à $\mu \frac{d\Theta}{dt}$.

On a donc finalement l'équation fondamentale du microcalorimètre dite équation de TIAN (16) :

$$W = p\Theta + \mu \frac{d\Theta}{dt} \qquad \{4\}$$

La constante de temps du galvanomètre est considérablement plus faible que celle du microcalorimètre ; il est donc légitime de négliger le retard dû à l'inertie mécanique du galvanomètre et à la self-induction du circuit.

Si Δ représente la déviation du galvanomètre

et g une constante qui dépend de sa sensibilité, nous avons à chaque instant :

$$\Delta = g\Theta$$

L'équation {4} s'écrit alors :

$$W = \frac{p}{g}\Delta + \frac{\mu}{g}\frac{d\Delta}{dt} \qquad \{5\}$$

La détermination des constantes $\frac{p}{g}$ et $\frac{\mu}{g}$, ainsi que celle de la constante de temps $\tau = \frac{\mu}{p}$, se fait par un étalonnage préalable de l'appareil.

2. *Etalonnage*

Un étalonnage correct du microcalorimètre suppose la production, dans la cellule laboratoire, d'un effet thermique connu présentant la même loi de variation que le phénomène étudié. Cette condition est difficilement réalisable.

Dans le cadre de notre travail, les phénomènes étudiés sont toujours relativement lents. Nous pouvons donc admettre que l'établissement du régime permanent rend assez bien compte des fuites thermiques au niveau de la cellule.

L'étalonnage du microcalorimètre est réalisé, selon la méthode classique, en produisant un effet JOULE à l'intérieur de la cellule laboratoire. On mesure la différence de potentiel V aux bornes de la résistance d'étalonnage R et la différence de potentiel v aux bornes d'une résistance étalon r disposée en série avec R. La puissance dissipée dans R est égale à :

$$P = V \frac{v}{r}$$

Après établissement du régime permanent, on mesure l'élongation de la courbe enregistrée. Elle est proportionnelle à la puissance dissipée, la constante de proportionnalité étant la sensibilité σ du microcalorimètre.

3. *Détermination des constantes de temps*

CAMIA et al. (19) ont proposé de créer un déséquilibre thermique dans la cellule disposée pour l'expérience, par un moyen de chauffage quelconque tel que l'effet PELTIER. Il se produit un réchauffement périphérique de la cellule laboratoire à partir des thermocouples. Lorsque le régime permanent est atteint, le chauffage est interrompu. La détermination des constantes de temps est effectuée à partir de la courbe de refroidissement obtenue.

On peut également utiliser l'enregistrement du "choc thermique" produit par la chaleur de dilution d'une solution aqueuse d'acide sulfurique.

On sait qu'un thermogramme (20) peut être décrit par une série de termes exponentiels de la forme :

$$Y = A\Phi = a_1 e^{-t/\tau_1} + a_2 e^{-t/\tau_2} + a_3 e^{-t/\tau_3} \ldots \quad \{6\}$$

Y représentant l'ordonnée du thermogramme, τ_1 , τ_2 , τ_3 ..., les constantes de temps de l'appareil qui caractérisent l'inertie de transmission de la chaleur.

Au bout d'un intervalle de temps suffisant, le premier terme de cette série suffit à représenter le thermogramme.

$$Y_1 = a_1 e^{-t/\tau_1}$$

Si Δt est un intervalle de temps constant, on peut écrire, pour deux valeurs successives de l'ordonnée Y_1.

$$\tau_1 = \frac{\Delta t}{\mathrm{Log}\left\{\frac{Y_n}{Y_{n+1}}\right\}} \quad \{7\}$$

τ_1 est ainsi déterminé. Il est alors possible d'obtenir a_1 et de calculer Y_1.

Nous formons ensuite :

$$Y - Y_1 = a_2 e^{-t/\tau_2} + a_3 e^{-t/\tau_3} = Y_2 + Y_3 \ldots$$

Lorsque t augmente, la courbe $(Y - Y_1)$ tend également vers une exponentielle pure :

$$Y_2 = a_2 e^{-t/\tau_2}$$

Par le même processus de calcul, nous pouvons déterminer a_2 et τ_2 et ainsi de suite pour les différentes constantes de temps.

III - Thermogénèse et thermocinétique

Au cours d'une expérience, la courbe enregistrée, correspondant à une puissance thermique développée dans la cellule laboratoire, donne, en fonction du temps porté en abscisse, une déviation proportionnelle à l'écart de température Θ qui s'établit à l'instant t entre les soudures internes et externes de l'élément calorimétrique :

$$\Delta = g\,\Theta = \Phi(t) \qquad \{8\}$$

Mais cette courbe ne représente pas exactement la puissance calorifique W produite au sein de la cellule en fonction du temps, la diffusion de la chaleur étant amortie. La courbe de thermogénèse vraie est donnée par :

$$W = f(t)$$

De nombreux auteurs se sont penchés sur le problème de l'obtention des courbes thermocinétiques de phénomènes très rapides.

En s'appuyant sur une théorie générale du microcalorimètre établie par LAVILLE (20), CALVET et CAMIA (21) ont montré qu'on pouvait considérer les thermogrammes correspondant à des chocs thermiques de très courte durée comme le terme de rang n d'une suite dont le terme général est :

$$\Theta_{n-1} = \Theta_n + \tau_n \frac{d\Theta_n}{dt} \qquad \{9\}$$

où τ_n est la constante de temps de rang n, dans le développement en série d'exponentielles d'un choc thermique. La courbe des puissances réelles est alors donnée, à un facteur près, par le terme de rang zéro de la suite précédente. En règle générale l'analyse peut être limitée aux deux premières valeurs Θ_1 et Θ_2.

Les auteurs (21 à 23) ont alors proposé une correction graphique par point permettant de transformer les courbes de thermogénèse enregistrées en courbes de thermocinétique.

De leur côté, THOUVENIN et al. (24) réalisent la correction automatique des thermogrammes à l'aide d'un circuit électrique à plusieurs étages suivant le nombre de corrections à apporter. Cette technique présente toutefois l'inconvénient de réduire, à chaque étage, le signal électrique dans un rapport qui dépend de la précision désirée, mais qui, en pratique, doit être de l'ordre du centième. La difficulté expérimentale est évidente lorsque le nombre de corrections est de trois ou quatre, puisque le signal de sortie du microcalorimètre est de l'ordre du millivolt ou même de quelques microvolts, suivant les sensibilités.

BRIE (25) s'est également intéressé à ce problème et son travail a porté sur la description et la mise en oeuvre d'une méthode permettant de retrouver, par calculateurs, la cinétique réelle des phénomènes thermiques de courte durée. Il l'a appliquée à la correction des thermogrammes réalisés dans le domaine de la catalyse hétérogène en étudiant la décomposition du protoxyde d'azote au contact de l'oxyde de nickel à 200 °C et la réduction de l'oxyde de nickel divisé par l'oxyde de carbone à 200 °C.

Le but de notre travail est d'étudier la thermocinétique de réactions relativement lentes comme celles qu'on rencontre généralement en chimie organique. Nous avons repris là, une des idées premières de TIAN qui a mis au point son appareil en étudiant avec BERANGER-CALVET (26), l'estérification de l'alcool éthylique par l'acide acétique ou, avec CALVET (27), les réactions de saponification des amides.

Dans le cas des phénomènes lents, l'uniformité de la température de l'enceinte interne et de son contenu est convenablement réalisée au bout d'un temps relativement court par rapport à la durée de la réaction et l'équation de TIAN {5} s'applique remarquablement. L'analyse des thermogrammes enregistrés permet d'établir une relation entre la vitesse de transformation des réactifs et le temps de réaction.

IV - Analyse des thermogrammes

Considérons une réaction chimique

$$a\,A + b\,B \longrightarrow P...$$

dans laquelle a moles de **A** réagissent avec b moles de **B** pour donner les produits **P** et telle que, au temps t, **x** moles de **A** ont réagi.

Si **k** est la constante de vitesse de la réaction par rapport à **A**,

a et **b** sont les concentrations initiales respectives des corps **A** et **B**,

α est l'ordre partiel de la réaction par rapport à **A**,

et β l'ordre partiel par rapport à **B**,

la vitesse **v** de la réaction par rapport à **A** s'exprime par :

$$v = -\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^{\alpha}\,(b-x)^{\beta} \qquad \{10\}$$

Le bilan thermique de la réaction réalisée dans la cellule laboratoire du microcalorimètre s'établit ainsi :

$$Q = Q_d + x\,\Delta H \qquad \{11\}$$

Q représente l'effet thermique global lié à la réaction,

Q_d l'ensemble des phénomènes thermiques initiaux provenant de la mise en présence des réactifs (mélanges, dilutions...)

ΔH la chaleur molaire de la réaction

et x la quantité de réactif de référence A transformée.

Le flux thermique enregistré est représenté par :

$$W = \frac{dQ}{dt} = \frac{dQ_d}{dt} + \frac{dx}{dt} \Delta H \qquad \{12\}$$

L'effet thermique dû à la dilution est constant et de courte durée. Le terme $\frac{dQ_d}{dt}$ tend rapidement vers 0 et on peut écrire la relation précédente sous la forme :

$$W(t) = \frac{dQ}{dt} = \frac{dx}{dt} \Delta H \qquad \{13\}$$

ou encore : $W(t) = v \Delta H$

Au bout d'un intervalle de temps dépendant de la valeur de la constante de temps du microcalorimètre, la puissance thermique libérée dans la cellule est proportionnelle à la vitesse de la réaction, la constante de proportionnalité étant l'enthalpie de cette réaction.

Nous avons développé cette équation en l'appliquant à quelques exemples classiques de la cinétique chimique.

1. *Cinétiques d'ordre 0*

La puissance thermique, W, développée au sein de la cellule laboratoire est constante.

Si $\sigma = \frac{g}{p}$ représente la sensibilité de l'élément microcalorimétrique,

$\tau = \frac{\mu}{p}$, la constante de temps de l'appareil,

Y , l'ordonnée du thermogramme,

l'expression de TIAN {5} peut s'écrire :

$$W\sigma = Y + \tau \frac{dY}{dt} = A$$

L'intégration de l'équation différentielle donne pour valeur de **Y** :

$$Y = A \left[1 - e^{-t/\tau} \right] \qquad \{14\}$$

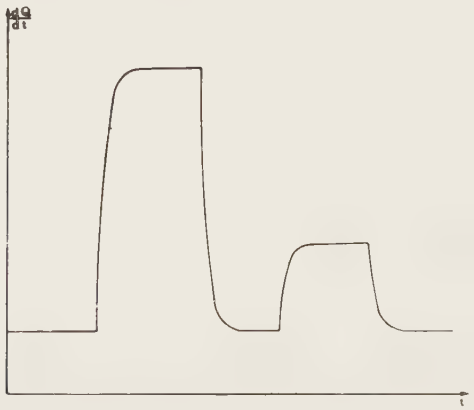


Figure 2

L'exactitude de cette expression peut être vérifiée expérimentalement en réalisant un effet JOULE à l'aide d'une résistance **R** contenue dans la cellule laboratoire du microcalorimètre et parcourue par un courant d'intensité I. L'ordonnée du thermogramme (fig. 2) croît exponentiellement jusqu'à la valeur $A = \sigma RI^2$ théoriquement atteinte au bout d'un temps infini, mais en réalité obtenue après un temps d'autant plus court que la constante τ est faible. C'est cette valeur de τ qui définit l'aptitude de l'appareil à se mettre rapidement en équilibre de température et, par conséquent, à être utilisé comme oscillographe.

Lorsque l'équilibre thermique est réalisé, la courbe devient parallèle à l'axe des temps figuré par le zéro expérimental.

2. *Cinétiques d'ordre 1*

Pour les cinétiques du premier ordre ou du pseudo-premier ordre, la vitesse de disparition du réactif pris comme référence s'exprime par :

$$v = -\frac{dx}{dt} = k(a-x) \qquad \{15\}$$

L'intégration de cette équation donne la concentration de ce réactif en fonction du temps soit :

$$(a-x) = a e^{-kt} \qquad \{16\}$$

Comme par ailleurs :

$$Y + \tau \frac{dY}{dt} = \sigma W(t) = \sigma v \Delta H = \sigma k [a-x] \Delta H$$

On obtient :

$$Y + \tau \frac{dY}{dt} = \sigma k a e^{-kt} \Delta H \qquad \{17\}$$

La représentation analytique du thermogramme est obtenue en résolvant cette équation différentielle soit :

$$Y = \frac{\sigma \Delta H k a}{1-\tau k} [e^{-kt} - e^{-t/\tau}] \qquad \{18\}$$

Cette équation a été utilisée au cours du présent travail pour la résolution de plusieurs problèmes cinétiques.

3. *Cinétiques d'ordre 2*

Les réactions du second ordre sont probablement les plus courantes en chimie organique. C'est dans cette catégorie que se classent en effet les substitutions mucléophiles.

Si on considère une réaction simple se réduisant à l'acte élémentaire de A sur B suivant le protocole

$$A + B \longrightarrow C + D$$

deux cas peuvent se présenter suivant que les réactifs se trouvent ou non en quantités stoechiométriques. Nous envisagerons successivement chacune de ces possibilités.

a) Réactifs en quantités stoechiométriques

L'expression donnant la vitesse de la réaction en fonction du temps est :

$$v = \frac{dx}{dt} = k\,[a - x]^2 \qquad \{19\}$$

En exprimant la quantité $(a - x)$ en fonction du temps la puissance thermique développée au temps t s'écrit :

$$W(t) = \Delta H\, k\, \frac{a^2}{[1 + kat]^2} \qquad \{20\}$$

L'intégration de l'équation de TIAN conduit à :

$$Y = \frac{\sigma k \Delta H a^2}{[ka\tau]^2}\, e^{-\theta} \int_0^t \frac{e^{\theta}}{\theta^2}\, d\theta \qquad \{21\}$$

avec

$$\theta = \left[\frac{t}{\tau} + \frac{1}{ka\tau}\right]$$

Cette expression, assez complexe, nécessite un développement en série de $\frac{e^{\theta}}{\theta^2}\, d\theta$.

La valeur de l'ordonnée Y du thermogramme au temps t est donnée par :

$$Y = \frac{\sigma \Delta H e^{-\theta}}{k\tau^2}\left[-\frac{1}{\theta} + \frac{1}{\theta_0} + \text{Log}\,\theta - \text{Log}\,\theta_0 + \frac{1}{2}[\theta - \theta_0] + \frac{1}{2.3!}[\theta^2 - \theta_0^2] + \ldots\ldots + \frac{1}{(n-1).n!}[\theta^{n-1} - \theta_0^{n-1}]\right] \qquad \{22\}$$

$\theta_0 = \frac{1}{ka\tau}$ représentant la valeur de θ au temps t = 0

b) Réactifs en quantités non stoechiométriques

Dans ce cas, les calculs se compliquent mais ils sont encore possibles grâce aux ordinateurs.

Le débit thermique enregistré est donné par l'expression :

$$W = \Delta H k [a-x][b-x] \qquad \{23\}$$

L'expression intégrée de la vitesse de la réaction au temps t conduit à :

$$kt = \frac{1}{b-a} \text{Log} \frac{a[b-x]}{b[a-x]} \qquad \{24\}$$

Elle permet de déduire la quantité **x** de produit transformée au temps t. En effet, en posant

$$B = e^{kt[b-a]}$$

on obtient :

$$x = \frac{ba[B-1]}{Bb-a} \qquad \{25\}$$

En remplaçant **x** par sa valeur dans l'expression de **W**, on aboutit après réarrangement à :

$$W = k \Delta H [b-a]^2 \left[\frac{1}{[\frac{b}{a}B-1]}\right]\left[1+\frac{1}{[\frac{b}{a}B-1]}\right] \qquad \{26\}$$

L'intégration de l'équation de TIAN conduit à :

$$Y = \sigma k \Delta H [b-a]^2 e^{-t/\tau} \int_0^t \frac{e^{t/\tau}}{\left[\frac{b}{a} e^{\frac{t}{\tau}[k\tau[b-a]]} - 1\right]} \left[1 + \frac{1}{\left[\frac{b}{a} e^{\frac{t}{\tau}[k\tau[b-a]]} - 1\right]}\right] \frac{dt}{\tau} \qquad \{27\}$$

Il n'existe pas de primitive de $\frac{X}{aX^m - 1}$ et $\frac{X}{[aX^m-1]^2}$

où $X = e^{t/\tau}$ et $m = k\tau[b-a]$

On calcule alors la valeur numérique de l'intégrale pour t compris entre 0 et $N\Delta t$ ce qui donne :

$$Y = \frac{\sigma k \Delta H [b-a]^2}{\tau} e^{-t/\tau} \sum_{o}^{N\Delta t} \frac{e^{t/\tau}}{\left[\frac{b}{a} e^{kt|b-a|} - 1\right]} \left[1 + \frac{1}{\left[\frac{b}{a} e^{kt|b-a|} - 1\right]}\right] \Delta t \qquad \{28\}$$

Les programmes d'intégration numérique de fonctions existent en bibliothèque I.B.M. et ne posent aucun problème particulier d'utilisation.

Des exemples de résolution de ces différentes équations seront donnés en annexe.

4. *Cinétiques d'ordre quelconque α - Réactifs en quantités stoechiométriques*

Les possibilités d'application de la microcalorimétrie TIAN-CALVET en thermocinétique ne se limitent pas aux seules réactions du premier et du second ordres. Nous avons également développé les équations permettant de résoudre les problèmes de cinétique d'ordre quelconque α, dans le cas particulier où la vitesse dépend de plusieurs réactifs en proportions stoechiométriques.

Le problème se résout comme précédemment.

Il faut tout d'abord exprimer la concentration d'un réactif, à un instant t à partir de l'équation de la vitesse :

$$v = \frac{dx}{dt} = k [a-x]^{\alpha} \qquad \{29\}$$

L'intégration de cette équation donne :

$$kt = \frac{1}{\alpha - 1} \left[\frac{1}{[a-x]^{\alpha-1}} - \frac{1}{a^{\alpha-1}}\right] \qquad \{30\}$$

et conduit à :

$$a - x = \left[\frac{a^{\alpha-1}}{kt[\alpha-1]a^{\alpha-1}+1}\right]^{\frac{1}{\alpha-1}} \qquad \{31\}$$

Le débit thermique de la réaction s'écrit :

$$W = k \Delta H (a-x)^{\alpha} \qquad \{32\}$$

soit

$$W = k \Delta H \left[\frac{a^{\alpha-1}}{kt[\alpha-1]a^{\alpha-1}+1} \right]^{\frac{\alpha}{\alpha-1}} \qquad \{33\}$$

L'intégration de l'équation de TIAN donne l'ordonnée, au temps t, du thermogramme enregistré :

$$Y = \frac{\sigma k \Delta H e^{-t/\tau}}{\tau} \sum_{0}^{t} \left[\frac{a^{\alpha-1} e^{t/\tau}}{kt[\alpha-1]a^{\alpha-1}+1} \right]^{\frac{\alpha}{\alpha-1}} \Delta t \qquad \{34\}$$

Cette expression s'intègre numériquement comme précédemment.

5. *Généralisation. Expression simplifiée*

Dans chacun des cas précédemment cités, nous avons tenté d'obtenir la forme analytique de l'équation du thermogramme, ce qui permet d'atteindre les constantes cinétiques et l'enthalpie de la réaction sans faire subir de transformations aux enregistrements graphiques.

Les expressions obtenues sont parfois complexes et, si les calculs sont possibles à l'aide d'ordinateurs, la méthode de résolution peut être lente. L'intégration numérique nécessite un nombre assez grand d'itérations lorsqu'on veut atteindre une bonne précision.

On peut obtenir une expression générale du thermogramme en résolvant l'équation

$$\Delta + \tau \frac{d\Delta}{dt} = W(t)$$

sans faire d'hypothèse sur la forme de la fonction $W(t)$.

L'intégration conduit à :

$$\Delta = \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} \int_0^t W(t)\, e^{t/\tau} dt \qquad \{35\}$$

L'intégration par parties de cette expression donne, dans un premier temps :

$$\Delta = W(t) - e^{-t/\tau} \int_0^t W'(t)\, e^{t/\tau}\, dt \qquad \{36\}$$

En suivant le même processus d'intégration par parties, on aboutit finalement à :

$$\Delta = W(t) - \tau W'(t) + \tau^2 W''(t) + \ldots\ldots + \tau^n W^{(n)}(t) - e^{-t/\tau} \int_0^t \tau^{n+1} W^{(n+1)}(t)\, e^{t/\tau}\, dt \qquad \{37\}$$

Pour chaque problème cinétique particulier, on détermine un temps t à partir duquel le terme $\tau W''(t)$ et les suivants deviennent négligeables, aux erreurs d'expériences près, par rapport à $W(t)$.

Dans ces conditions, on peut écrire :

$$\Delta = W(t) - \tau W'(t)$$

Si τ est petit devant le temps d'observation t, le théorème des accroissements finis permet d'écrire :

$$\Delta(t) = W(t - \tau)$$

ou

$$y(t) = \sigma\, W(t - \tau) \qquad \{38\}$$

Nous aboutissons à une expression générale simplifiée qui permet d'utiliser le thermogramme enregistré et d'effectuer les calculs en considérant que l'ordonnée au point d'abscisse t correspond à la représentation du phénomène au temps $(t - \tau)$.

REMARQUE. L'examen du thermogramme permet de déterminer, simplement, le temps à partir duquel ~~la pente~~ l'ordonnée de la courbe ~~ne~~ varie peu ~~pratiquement pas~~ dans un intervalle de temps τ.

On peut écrire alors : $\frac{dy}{dt} = \frac{y(t+\tau) - y(t)}{(t+\tau) - t}$

L'expression $y + \tau \frac{dy}{dt} = \sigma\, W(t)$ s'écrit alors : $y(t+\tau) = \sigma W(t)$

Ce mode d'exploitation des données fait intervenir le traitement de la partie finale des thermogrammes (les perturbations dues à la mise en présence des réactifs sont alors dissipées). Il nous a fourni des résultats en tous points équivalents aux précédents (voir annexe) et, dans certains cas particuliers, a rendu les calculs plus simples et réduit le temps de passage sur ordinateur.

Si nous avons jusque là, traité différents exemples de réactions simples ne faisant intervenir qu'une seule constante de vitesse, la solution proposée offre la possibilité de résoudre des problèmes cinétiques plus complexes (réactions successives ou compétitives).

Exemple particulier de réactions successives du premier ordre

Considérons les réactions :

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C$$

Si a est la quantité initiale de réactif A, les quantités de chacun des produits à l'instant t seront :

A	B	C
$a - x$	$x - y$	y

L'expression de la vitesse de disparition du produit A s'écrit :

$$\frac{dx}{dt} = k_1[a - x] \qquad \{39\}$$

et conduit à :

$$x = a[1 - e^{-k_1 t}] \qquad \{40\}$$

La vitesse d'apparition du produit C s'exprime par :

$$\frac{dy}{dt} = k_2 [x-y] \qquad \{41\}$$

Après intégration, on aboutit à :

$$y = a\left\{1 - \frac{k_2}{k_2-k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2-k_1} e^{-k_2 t}\right\} \qquad \{42\}$$

Si ΔH_1 et ΔH_2 sont les enthalpies molaires de chacune des réactions, la quantité de chaleur développée s'exprime par la relation :

$$Q = \Delta H_1 x + \Delta H_2 y \qquad \{43\}$$

Le débit thermique à l'instant t est obtenu en dérivant cette expression, soit :

$$W(t) = \frac{dQ}{dt} = \Delta H_1 \frac{dx}{dt} + \Delta H_2 \frac{dy}{dt}$$

ou encore :

$$W(t) = \Delta H_1 k_1 a e^{-k_1 t} + \frac{\Delta H_2 a k_1 k_2}{k_2-k_1}\left\{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right\} \qquad \{44\}$$

L'élongation du thermogramme à l'instant t peut être définie par la relation :

$$Y(t) = \sigma\left(\Delta H_1 k_1 a e^{-k_1 [t-\tau]} + \frac{\Delta H_2 a k_1 k_2}{k_2-k_1}\left\{e^{-k_1 [t-\tau]} - e^{-k_2 [t-\tau]}\right\}\right) \qquad \{45\}$$

Au cours du présent travail, nous nous sommes limité à la résolution de quelques problèmes cinétiques simples, mais nous envisageons de réaliser ultérieurement l'étude de réactions complexes pouvant conduire à des expressions de ce type.

C H A P I T R E III

VERIFICATION DE LA VALIDITE DE LA METHODE PROPOSEE ET EXEMPLES D'APPLICATIONS

Nous avons vérifié la validité de la méthode thermocinétique et l'exactitude des équations proposées en les appliquant à une réaction parfaitement connue, la saponification de l'acétate d'éthyle en milieu hydroalcoolique qui a fait l'objet de nombreux travaux parmi lesquels nous citerons principalement ceux de TOMMILA et al. (28).

Toutefois, nos conditions opératoires (et plus particulièrement la teneur en eau du mélange solvant) n'ont pas toujours été celles employées par ces auteurs. Aussi, afin d'avoir un moyen de contrôler nos résultats, nous avons essayé de suivre conjointement la cinétique de la réaction par une méthode connue et déjà éprouvée. Cela nous a amené à choisir entre les différentes techniques qu'il était possible de mettre en oeuvre au laboratoire. Une étude critique sommaire des méthodes que nous avons expérimentées nous permet de justifier le choix de la technique retenue et de comparer la précision obtenue à celle que permet la microcalorimétrie.

I - Etude critique des techniques expérimentées parallèlement à la microcalorimétrie.

Dans l'analyse cinétique du phénomène chimique, la vitesse de réaction se définit comme le taux de variation de la quantité d'une espèce chimique - réactif ou produit de réaction - en fonction du temps. Dans le cas particulier où la transformation réalisée en solution diluée se produit sans changement de volume, on peut la définir aussi comme la variation de la concentration en fonction du temps.

L'étude de l'évolution de la concentration est la méthode la plus couramment utilisée, quelle que soit la technique expérimentale mise en oeuvre pour suivre le degré d'avancement d'une réaction.

Tous les procédés classiques de la chimie analytique ainsi que l'étude des modifications des propriétés physiques dues à la réaction peuvent être mis à profit pour en fixer le cours.

Examinons sommairement le principe de quelques unes de ces méthodes et essayons d'analyser leurs avantages et leurs principaux inconvénients.

1. *Dosages chimiques*

Pour déterminer à chaque instant la composition du mélange réactionnel, le moyen le plus simple consiste à en doser les différents constituants. Cette détermination peut s'opérer sur des prélèvements effectués à des temps donnés. Afin d'obtenir un résultat convenable, il convient de bloquer immédiatement la réaction soit par abaissement brutal de la température, soit par élimination de l'agent activant ou du catalyseur, soit encore, par "fixation", c'est-à-dire réaction rapide d'un ou plusieurs réactifs avec une substance auxiliaire.

La mise en oeuvre de cette méthode, intéressante par sa simplicité et les faibles moyens généralement exigés, présente quelques inconvénients majeurs:

- difficulté d'effectuer des prises d'essai sans perturber le système en réaction. Il convient mieux de mettre simultanément en contact dans des récipients indépendants, des échantillons de mélange réactionnel dont on interrompt l'évolution à des instants différents. Mais, dans ce cas, chaque échantillon est le siège d'une réaction particulière avec ses erreurs propres;

- précision généralement médiocre. Les prélèvements successifs et les additions d'inhibiteurs ou d'agents de titrage introduisent, dans le dosage des réactifs, des erreurs multiples qui, ajoutées à celle commise sur le temps auquel est effectuée la mesure, amènent une imprécision rarement inférieure à 3 ou même 5 % sur la détermination des constantes de vitesse;

- impossibilité de suivre la cinétique en continu ce qui, du point de vue pratique, est assez gênant. Le tracé continu peut laisser apparaître des effets intermédiaires de faible importance. Par ailleurs, cette méthode se prête difficilement à l'étude de réactions rapides;

- complexité des dosages de réactifs dans certains milieux organiques.

Par contre, elle présente un intérêt évident dans le cas où il peut être utile de doubler les mesures par des méthodes spécifiques d'identification des espèces formées pendant la réaction.

Nous l'avons rapidement abandonnée pour la remplacer par des méthodes de mesures physiques.

2. *Chromatographie en phase gazeuse*

L'analyse de mélanges de composés volatils ou volatilisables peut être suivie par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.)

Cette technique consiste à séparer les constituants en fonction de leur différence d'affinité pour une phase gazeuse, mobile, et une phase stationnaire, solide (C.P.G. d'adsorption) ou liquide immobilisé par un support inerte (C.P.G. de partage). Les composants du mélange, élués en raison inverse de leur affinité pour la phase stationnaire, sont détectés par un dispositif approprié (catharomètre ou détecteur par ionisation de flamme par exemple). Le signal obtenu est enregistré après amplification.

Sur le chromatogramme,chaque constituant est matérialisé par un pic dont la position permet une interprétation qualitative et l'aire une appréciation quantitative.

Toutefois,si cette technique analytique est très précieuse du point de vue qualitatif, elle n'offre pas, et de loin, la précision des méthodes précédentes. Elle n'a pas été retenue pour la détermination des constantes des réactions étudiées.

3. *Conductimétrie*

Quand une réaction en solution entraîne une variation du nombre ou de la nature des ions, les mesures de la conductivité électrique du milieu fournissent une méthode convenable pour suivre le déroulement de cette réaction.

En solution suffisamment diluée d'électrolytes forts, on peut admettre, si la force ionique ne varie pas trop au cours de la réaction, que les conductivités équivalentes de chacun des réactifs restent approximativement constantes, autrement dit, la participation de chaque électrolyte à la conductivité totale est proportionnelle à sa concentration.

Cette technique,déjà utilisée par WALKER et KAY (29) à la fin du siècle dernier, est particulièrement utile lorsqu'il n'est pas possible de mesurer les variations de concentrations des réactifs par un titrage classique ou lorsque les méthodes de dosage présentent des difficultés opératoires.

Les principales conditions nécessaires à l'application convenable de la méthode sont :

- existence d'une différence importante de conductibilité entre le système initial et le système final,

- variation de conductibilité proportionnelle à l'avancement de la réaction,

- Absence d'adsorption ou de décomposition catalytique des solutés par les électrodes.

Cette méthode présente des avantages incontestables par rapport aux précédentes :

.- Possibilité de suivre en continu certaines réactions en solution diluée d'électrolytes forts, lorsque la force ionique ne varie pas trop au cours de la réaction.

.- Facilité de mise en oeuvre.

.- Précision satisfaisante. Le fait de ne pas intervenir dans le milieu réagissant évite toute perturbation . Celui d'effectuer toutes les mesures sur le même échantillon permet de limiter les sources d'erreurs.

Il y a malgré tout des restrictions à l'application de cette méthode :

Lorsque les solutions ne sont pas suffisamment diluées, la proportionnalité conductivité - concentration n'est plus respectée.

D'autre part, si un électrolyte faible participe à la réaction, cette proportionnalité ne peut plus être envisagée en raison de la variation du degré de dissociation avec la concentration. Dans ce cas, on a l'habitude de recourir à un étalonnage en réalisant des mélanges de réactifs et de produits analogues à ceux qu'on obtiendrait à diverses étapes de la réaction. Toutefois, ce procédé fait disparaître les avantages qu'on reconnaît à la méthode conductimétrique en ce qui concerne son côté pratique et sa précision. La préparation des mélanges est une source d'erreurs dont l'importance varie à chaque mesure. Le résultat final, en l'occurrence la valeur de la constante de vitesse, n'est guère plus précis que celui obtenu par le dosage des réactifs.

Par ailleurs, l'étude conductimétrique de la cinétique d'une réaction ne peut pas être réalisée dans n'importe quel solvant. Il faut en effet exclure, avec les solvants organiques non dissociants, les solvants ioniques (solutions salines) dont la conductibilité est très grande.

Enfin, lorsqu'aucun des réactifs ou des produits de réaction ne se présente sous forme d'ions (réactions entre molécules), il est impossible d'utiliser cette technique.

4. *Conclusion*

Après avoir appliqué chacune de ces techniques à l'étude de la cinétique de saponification de l'acétate d'éthyle, nous pouvons conclure que la conductimétrie paraît la mieux adaptée, compte tenu de la facilité de réalisation d'une expérience et de la précision qu'elle permet d'atteindre. Nous l'avons adoptée pour contrôler la validité des résultats fournis par la microcalorimétrie.

II - Examen des conditions expérimentales

Les conditions expérimentales de l'étude cinétique nous ont été imposées par la technique calorimétrique employée.

Etant donnée l'inertie de l'appareil, nous pouvons considérer que les effets parasites sont complètement dissipés au bout d'une heure. Le thermogramme obtenu alors représente l'allure cinétique de la réaction étudiée. A partir de ce moment, le microcalorimètre remplit d'autant mieux son rôle d'oscillographe que la réaction est plus lente. Nous avons vu que le microcalorimètre CALVET permet de suivre pendant plusieurs jours, grâce à la stabilité de son zéro expérimental et à la grande sensibilité du système détecteur, l'évolution du débit thermique lié à une réaction chimique.

Afin d'obtenir des élongations convenables sur le thermogramme enregistré, les concentrations initiales des réactifs ont été choisies en fonction de l'effet thermique accompagnant la réaction et de la capacité relative des cellules du dispositif calorimétrique utilisé.

Il convient donc d'examiner les caractéristiques de notre appareillage et les conditions dans lesquelles nous nous sommes placé pour la réalisation de nos expériences.

1. *Microcalorimétrie*

a) Appareillage

Le microcalorimètre différentiel CALVET, utilisé pour la réalisation de ce travail est équipé d'un galvanomètre GMC SEFRAM dont la sensibilité est de $2,6\ 10^{-9}$ A mm^{-1} à 1 mètre. Il possède les caractéristiques suivantes :

Sensibilités	Grande sensibilité	340,0 mm cal^{-1} h^{-1}
	Moyenne sensibilité	58,3 mm cal^{-1} h^{-1}
	Petite sensibilité	12,15 mm cal^{-1} h^{-1}
Constantes de temps	τ_1	720 s
	τ_2	43 s
	τ_3	négligeable devant τ_1 et τ_2

Le microcalorimètre et le dispositif d'enregistrement sont placés dans une pièce calorifugée et thermorégulée. La température y est maintenue à quelques degrés au dessous de la température d'utilisation du microcalorimètre. La régulation est assurée par un thermomètre VERTEX au demi-degré ; le degré hygrométrique de l'air est maintenu constant par un système approprié. La présence du manipulateur dans cette salle est réduite au minimum indispensable.

Les enregistreurs sont des suiveurs de spot type PHOTODYNE (SEFRAM) à plusieurs vitesses d'enregistrement. Les vitesses de déroulement de papier ont été vérifiées et trouvées conformes aux données du constructeur.

Il est à noter que la vitesse de déplacement du stylet inscripteur (600 $m.s^{-1}$) et la rapidité d'équilibrage (accélération 4 $m.s^{-2}$) n'entraînent aucune déformation des enregistrements par inertie des appareils.

b) Dispositif d'injection

Pour réaliser le mélange des solutions, nous avons employé le montage classique représenté par la figure 3.

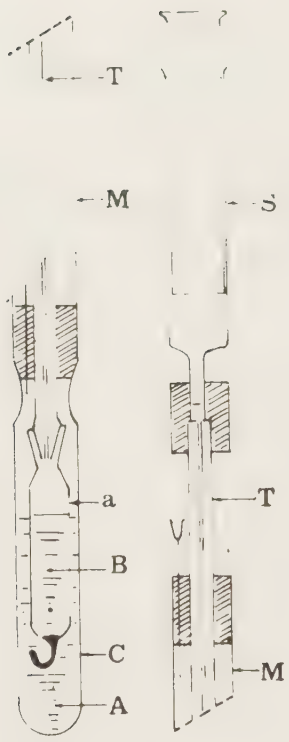


Figure 3

Il se compose d'une cellule de verre de 17 mm de diamètre (C), contenant la solution A, fixée à l'extrémité d'un manchon (M) par un bouchon de liège. A L'intérieur de la cellule, une petite ampoule (a), renfermant la solution B, se termine par un siphon qui, obturé par un bouchon de mercure, empêche la communication entre les liquides pendant la stabilisation. Cette ampoule s'adapte, par un rodage, à un tube capillaire (T) qui traverse le manchon (M). L'ensemble est introduit dans le calorimètre. Lorsque l'équilibre de température est obtenu (zéro stable), le mercure et le liquide B sont chassés de l'ampoule par une surpression produite à l'aide d'une seringue (S) fixée à l'extrémité du capillaire. Nous avons également réalisé un dispositif mécanique, actionné par un moteur (2 tours/mn), permettant d'obtenir simultanément le mélange des solutions dans les deux cellules. Cela élimine pratiquement toute perturbation due à l'agitation et à la chute du mercure. Après homogénéisation, provoquée par 3 ou 4 descentes et remontées successives du piston de la seringue, on laisse la réaction se dérouler. On enregistre le débit thermique en fonction du temps, l'instant zéro étant celui du mélange des réactifs.

c) Enregistrement d'un thermogramme et exploitation des mesures

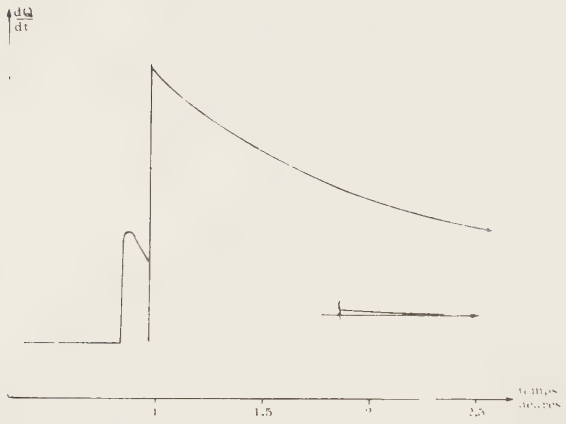


Figure 4

La figure 4 représente un thermogramme enregistré dans ces conditions. Le mélange des réactifs provoque un effet thermique assez important.

Dans la plupart des cas, la réaction est suivie, au début, à l'aide de la petite sensibilité du microcalorimètre, alors que la vitesse de déroulement du papier est de 20 mm h^{-1}.

Au bout d'une heure, on peut admettre que l'effet thermique enregistré n'est dû qu'à la réaction proprement dite. On augmente alors la sensibilité du microcalorimètre et la vitesse de déroulement du papier qu'on fait passer à 2 mm mn^{-1}, ce qui permet d'effectuer les mesures avec une erreur sur l'abscisse du thermogramme de l'ordre de 0,1 mm, soit en temps réel, d'environ 3 secondes.

La réaction peut être suivie jusqu'à l'équilibre et, si les conditions opératoires n'ont pas fait sensiblement varier la capacité calorifique de la cellule laboratoire par rapport à celle de la cellule témoin (il suffit pour cela que les solutions soient suffisamment diluées), on enregistre un retour au zéro expérimental parfait. Ces conditions étant vérifiées par quelques essais, on a pu, par la suite, arrêter l'enregistrement du thermogramme à partir du moment où l'ordonnée devenait trop petite et ne

permettait plus une mesure avec une erreur relative inférieure à 4 ou 5/1000^{e}.

L'exploitation des données expérimentales fournies par les courbes enregistrées a été réalisée sur un ordinateur I.B.M. 1130, à l'aide d'un programme de régression non linéaire en FORTRAN IV (voir annexe II).

Ce programme * est fondé sur le principe classique de l'ajustement des paramètres d'une fonction F $(X_1, X_2 \cdots X_k, P_1, P_2 \cdots P_p)$ par la méthode des moindres carrés (30 à 32). Il nous a permis de déterminer simultanément les constantes de vitesse et les enthalpies de réactions à partir des valeurs des ordonnées des courbes enregistrées.

La mesure de ces ordonnées, effectuée avec une erreur relative de 2 à 5/1000^{e}, permet d'atteindre une très bonne précision (inférieure à 1 %) sur les grandeurs caractéristiques de la réaction.

2. *Conductimétrie*

a) Appareillage

Nous disposions pour la réalisation de nos mesures, d'un conductimètre TACUSSEL type CD 7 permettant la lecture directe de la conductivité des solutions.

La cellule de mesure, constituée par deux électrodes de platine platiné est alimentée par une source de tension alternative stabilisée. Le courant qui traverse le circuit développe aux bornes d'une résistance étalon, placée en série avec la cellule, une différence de potentiel proportionnelle à la valeur de la conductivité à mesurer.

---

* Ce programme a été mis au point au Centre de Calcul de Saint-Jérôme par R. ROMANETTI que nous tenons à remercier pour les conseils qu'il a bien voulu nous prodiguer au cours de ce travail.

Le tarage de l'appareil s'effectue à l'aide d'une solution de KCl décinormale dont la conductivité à 25°C est parfaitement connue. La tension qui apparaît aux bornes de la résistance est amplifiée et réglée à la valeur correspondante au moyen d'un potentiomètre hélicoïdal. Ce réglage permet d'obtenir la conductivité vraie de la solution sans avoir à corriger les résultats pour tenir compte de la constante de la cellule. Un commutateur de gammes à 16 positions permet de choisir la sensibilité (entre 0,015 $\mu\mho$ et 500 $m\mho$ pleine échelle).

La tension de sortie du conductimètre, égale à 125 mV, est atténuée et ramenée à 100 mV à l'aide d'un potentiomètre de réglage permettant ainsi le couplage avec un enregistreur GRAPHISPOT SEFRAM dont les caractéristiques sont à peu près identiques à celles des PHOTODYNES utilisés pour la microcalorimétrie.

Afin de contrôler la température de nos solutions, nous avons utilisé un thermostat à circulation dont la température est régulée à 0,1 degré près par un thermomètre à contact de mercure, type VERTEX. L'ensemble est convenablement calorifugé pour limiter le plus possible les fuites thermiques.

b) Mise en oeuvre d'une expérience

Avant le déroulement de l'expérience, les solutions de réactifs sont maintenues à la température du bain thermorégulé :

- l'une dans l'éprouvette à réaction,

- l'autre dans une ampoule de verre à parois fragiles (tube à essais dont l'extrémité a été soufflée), dans laquelle plonge la cellule de mesure.

Lorsque l'équilibre thermique est atteint, on effectue le mélange des réactifs en cassant l'ampoule et en agitant l'ensemble pendant quelques dizaines de secondes. L'instant où l'ampoule est brisée donne le temps zéro de la réaction.

Le mélange parfaitement homogène ne nécessite plus d'agitation. Nous avons fait des expériences avec et sans agitation ; nous n'avons noté aucune différence appréciable dans les résultats.

Nous avons représenté, figure 5, l'enregistrement d'une courbe réalisée dans ces conditions.

Figure 5

c) Analyse des courbes enregistrées

Si l'on admet que les conditions précédemment énoncées, sont vérifiées, on peut considérer que la participation d'un électrolyte à la conductivité de la solution est proportionnelle à sa concentration.

Considérons le cas d'une réaction du premier ordre telle que

$$A \longrightarrow B$$

La conductivité C_o de la solution au temps 0 est fonction de la concentration initiale du produit **A**.

La conductivité C_∞ au temps ∞ est proportionnelle à la concentration finale de **B**.

En exprimant en fonction du temps la quantité **x** de réactif de référence ayant réagi, on obtient l'expression :

$$C_t = C_\infty + [C_o - C_\infty] e^{-kt} \qquad \{46\}$$

Dans le cas où seul le produit final est dissocié, l'expression se simplifie et s'écrit :

$$C_t = C_\infty [1 - e^{-kt}] \qquad \{47\}$$

L'ordonnée de la courbe est à chaque instant proportionnelle à la concentration en réactif **B**.

Pour une réaction du second ordre dont les réactifs sont en quantités stoechiométriques, un raisonnement analogue conduit à :

$$C_t = \frac{C_o + kat\, C_\infty}{1 + kat} \qquad \{48\}$$

(**a** est la concentration initiale de chacun des solutés).

Lorsque les réactifs sont en proportions non stoechiométriques, l'expression de la conductibilité de la solution au temps **t** s'écrit :

$$C_t = \frac{[b-a] C_o e^{-kt(b-a)} + a C_\infty [e^{-kt(b-a)} - 1]}{b\, e^{-kt(b-a)} - a} \qquad \{49\}$$

a et **b** représentent les concentrations initiales de chacun des participants de la réaction.

Nous avons ainsi pu exprimer la conductibilité du milieu réagissant à un temps **t** donné pour la plupart des réactions classiques dont nous avons étudié la thermocinétique.

d) Exploitation des mesures

La conductivité C_t de la solution en fonction du temps s'exprime dans tous les cas en fonction des grandeurs C_o et C_∞

La détermination de C_o s'effectue soit en extrapolant la courbe enregistrée jusqu'au temps zéro, soit en mesurant, au préalable, la conductivité de la solution d'un des réactifs (électrolyte fort) ramenée dans les conditions de concentration initiale de la réaction.

Chacun de ces procédés amène une imprécision difficile à évaluer :

- L'extrapolation est particulièrement hasardeuse dans le cas de réactions rapides. Dans tous les cas, le début de l'enregistrement est perturbé par la variation de la température causée par le mélange des réactifs.

- La mesure de la conductivité de la solution initiale de réactif fait intervenir des erreurs propres à la préparation de cette solution. Ces erreurs ne sont pas nécessairement identiques à celles qui affectent la mesure réalisée sur le mélange réactionnel.

La valeur de la conductivité finale s'obtient soit en poursuivant l'enregistrement jusqu'à l'équilibre, soit en effectuant la mesure après avoir accéléré la réaction pour la rendre complète en élevant la température du mélange réactionnel.

Le premier moyen d'évaluation de C_∞ exige, pour des réactions lentes, une grande stabilité des appareils de mesures. Une légère dérive est pourtant difficile à éviter sur un intervalle de temps de l'ordre de la journée, surtout lorsqu'on utilise les sensibilités les plus grandes.

L'accélération de la réaction présente également des inconvénients. Elle peut entraîner des erreurs sur la mesure de C_∞ soit par l'évaporation du solvant soit par les perturbations qui sont inévitablement apportées au milieu au cours des manipulations. Une bonne reproductibilité des mesures conductimétriques de solutions diluées nécessite l'emploi d'un appareil très fidèle et des conditions sévères d'utilisation.

L'exploitation des courbes enregistrées à l'aide du programme de régression non linéaire permet de se passer de la détermination de ces grandeurs puisqu'elles sont évaluées par ajustement à partir des données expérimentales, au même titre que la constante de vitesse. Nous avons toutefois toujours effectué ces mesures afin d'avoir une estimation des paramètres de départ suffisamment proche de leur valeur vraie pour éviter des calculs trop longs ou le risque de tomber dans un "puits" qui ne serait pas le minimum de la somme des carrés des écarts-

La détermination de la valeur de la constante de vitesse de la réaction est uniquement tributaire de la mesure d'élongations (C_t ou t) qui peut être faite avec une précision relative de quelques millièmes.

L'ajustement des paramètres conduit à une valeur estimée entachée d'une erreur de l'ordre de 1 à 2 %.

III - Résultats expérimentaux

Les conditions de l'étude expérimentale étant définies, examinons les résultats obtenus sur quelques exemples de réactions que nous nous sommes proposé de suivre.

A.- *Réactions du second ordre*

Les réactions organiques réalisées par la mise en présence de deux réactifs en solution dans un solvant neutre, sont généralement des réactions bimoléculaires.

Parmi la grande diversité de systèmes réagissants dont nous pouvions disposer pour réaliser l'étude cinétique de réactions du second ordre, nous avons choisi des exemples simples, le but de notre travail n'étant pas, dans l'immédiat, de résoudre des problèmes cinétiques nouveaux, mais de vérifier la validité de la méthode et de définir les possibilités offertes par la technique microcalorimétrique dans les nombreux cas où les techniques expérimentales classiques sont en défaut.

La précision des mesures et la facilité de leur exploitation ont été l'objet de nos préoccupations au cours de ce travail.

1. *Saponification des esters*

a) Saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse en milieu hydroalcoolique

La réaction de saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse, choisie comme réaction test pour vérifier la validité du protocole expérimental et l'exactitude des équations proposées, a fait l'objet d'un nombre important de mesures, aussi bien en conductimétrie qu'en microcalorimétrie.

Afin de nous placer dans des conditions favorables à l'étude thermocinétique de cette réaction, nous avons choisi d'opérer dans nos premières expériences, dans l'éthanol azéotrope.

L'addition d'un volume de solution d'acétate d'éthyle 0,500 M à 4 volumes de solution de potasse alcoolique 0,125 M (proportions imposées par le rapport de capacité des cellules du dispositif microcalorimétrique) amène les réactifs à la concentration initiale 0,100 mole l^{-1}.

Nous avons également effectué une série de mesures en mélangeant de la potasse 0,062 M à une solution d'ester 0,250 M ce qui amène les deux réactifs à la concentration 0,050 M au début de l'expérience.

Les résultats obtenus au cours des essais réalisés dans ces conditions sont consignés dans les tableaux I et II ;

Lorsque les cinétiques ont été réalisées dans des conditions de non stoechiométrie entre les réactifs, nous avons opéré avec un excès de potasse pour éviter une hydrolyse éventuelle de l'ester. Nous avons utilisé des solutions de potasse 0,125 M et des solutions d'ester 0,250 M ; après mélange, la concentration de l'ester est alors 0,050 mole l^{-1} et celle de la potasse 0,100 mole l^{-1}.

Les résultats correspondants sont rassemblés dans les tableaux III et IV.

Il convient de noter que chacune des valeurs figurant dans ces différents tableaux représente le résultat du calcul effectué sur la moyenne arithmétique des observations obtenues au cours de plusieurs essais (2 à 4) réalisés à partir des mêmes solutions d'ester et de potasse.

TABLEAU I

CONDUCTIMETRIE

Essai n°	k ($l.mole^{-1}\ h.^{-1}$)
1	• 8,45 ± 0,20
2	• 8,46 ± 0,22
3	• 8,96 ± 0,18
4	• 8,47 ± 0,14
5	• 8,72 ± 0,15
6	• 8,99 ± 0,13
7	• 8,95 ± 0,12
8	○ 9,19 ± 0,17
9	○ 8,89 ± 0,16
10	○ 9,45 ± 0,24
11	○ 9,51 ± 0,21
12	○ 8,82 ± 0,34
13	○ 9,20 ± 0,21
Valeur moyenne	8,9 ± 0,2

TABLEAU II

CALORIMETRIE

Essai n°	k ($l.mole^{-1}\ h.^{-1}$)	ΔH ($kcal.\ mole^{-1}$)
1	• 8,60 ± 0,05	7,670 ± 0,070
2	• 8,47 ± 0,08	7,460 ± 0,010
3	• 8,69 ± 0,12	7,375 ± 0,060
4	• 8,65 ± 0,14	7,358 ± 0,072
5	• 8,91 ± 0,13	7,484 ± 0,064
6	○ 8,98 ± 0,15	7,552 ± 0,074
7	○ 8,81 ± 0,26	7,463 ± 0,129
8	○ 9,02 ± 0,08	7,289 ± 0,186
9	○ 9,49 ± 0,20	7,799 ± 0,103
Valeur moyenne	8,9 ± 0,1	- 7,5 ± 0,1

Saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse dans l'éthanol azéotrope à 25°C

Quantités stoechiométriques ○(0,100 mole/l)

•(0,050 mole/l)

TABLEAU III

CONDUCTIMETRIE

Essai n°	k ($l.mole^{-1}\ h.^{-1}$)
1	9,61 ± 0,27
2	9,39 ± 0,23
3	9,50 ± 0,27
4	9,44 ± 0,21
5	9,18 ± 0,19
6	9,93 ± 0,28
Valeur moyenne	9,5 ± 0,2

TABLEAU IV

CALORIMETRIE

Essai n°	k ($l.mole^{-1}\ h.^{-1}$)	ΔH ($kcal.\ mole^{-1}$)
1	9,53 ± 0,16	- 7,492 ± 0,102
2	9,43 ± 0,06	- 7,502 ± 0,037
3	9,67 ± 0,05	- 7,342 ± 0,028
4	9,46 ± 0,15	- 7,369 ± 0,096
Valeur moyenne	9,5 ± 0,1	- 7,45 ± 0,07

Saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse dans l'éthanol azéotrope à 25°C.

Quantités non stoechiométriques KOH 0,100 mole $l.^{-1}$

AcOEt 0,050 mole $l.^{-1}$

Nota : Au cours d'une étude antérieure (34-35), réalisée dans un milieu différent (X_{H_2O} = 0,1457), il n'avait pas été tenu compte de l'inertie du microcalorimètre. Il y a donc lieu de corriger la valeur alors obtenue pour l'enthalpie de la réaction.

L'examen des résultats obtenus dans ces différentes conditions amène les constatations suivantes :

- La valeur moyenne de la constante de vitesse de la réaction est plus forte quand les réactifs sont en quantités non stoechiométriques*.

- La calorimétrie fournit, en général, des résultats moins dispersés que la conductimétrie.

- L'intervalle de confiance (écart-type x t de STUDENT - FISHER) est plus élevé en conductimétrie qu'en calorimétrie.

L'analyse des principales sources d'erreurs permet d'apprécier la précision respective des deux techniques.

---

* Ce phénomène pourrait être décrit en faisant intervenir avec WATERS (33) un équilibre entre molécules d'alcool et ion hydroxyle:

$$ROH + OH^- \rightleftharpoons RO^- + H_2O$$

Par suite de la décroissance de la concentration de l'ion OH^-, la constante de vitesse observée serait légèrement réduite.

Origine des erreurs	Cond.	Calo.
Solvant :		
Alcool - Possibilité d'hydratation	+	+
Eau - Présence de traces de CO_2	+	-
Solutions :		
Pureté des produits (présence d'ions étrangers)	+	-
Carbonatation (Solutions KOH)	+	-
Préparations et dosages :		
- Réactifs "étalons"	+	+
- Solution de potasse	+	+
- Solution d'ester	+	+
Appareillage :		
Présence d'une dérive	+	-
Température et régulation	+	-
Mesures proprement dites	+	+

+ l'erreur est possible

- l'erreur est absente

NOTA : En calorimétrie, une erreur sur σ et τ entraîne une imprécision sur l'enthalpie de la réaction mais n'affecte pas le calcul de la constante de vitesse.

A la vue de ce tableau, il semble illusoire de donner le résultat d'une mesure de constante de vitesse à mieux que 2 % près. C'est l'ordre de grandeur de l'erreur qui affecte le résultat de nos mesures thermocinétiques.

La validité de la méthode microcalorimétrique paraissant établie, nous pouvons affirmer qu'elle est susceptible de fournir des résultats généralement plus précis que les autres techniques couramment utilisées grâce à un excellent contrôle de la température. Il est possible d'apprécier le rôle joué par la variation de cette grandeur en utilisant la relation proposée par LIVINGSTON (36)

$$\frac{\sigma_k}{k} = \frac{E^{\neq}}{RT} \frac{\sigma_T}{T} \qquad \{50\}$$

où σ_k est l'erreur sur la constante de vitesse k

σ_T est l'erreur sur la température absolue de réaction.

Le dispositif microcalorimétrique CALVET assure, grâce à ses enceintes multiples, une constance de la température à mieux que 10^{-3} degré près, alors que le thermostat utilisé pour l'étude conductimétrique permet dans le meilleur cas, une stabilisation de la température de 0,05 à 0,1 degré. Par application de la relation précédente, on constate que, pour une valeur de l'énergie d'activation de 18 kcalories (valeur courante pour les réactions étudiées), l'incertitude sur la température (25°C) entraîne, sur la valeur de la constante de vitesse, une imprécision de 0,1 % en microcalorimétrie et 1 % en conductimétrie. Si, dans le premier cas, l'influence de la variation de température peut être négligée, il n'en est pas de même en conductimétrie.

Afin de pallier ces inconvénients, nous avons réalisé la plupart de nos mesures conductimétriques à 25°C dans l'enceinte du microcalorimètre à l'aide d'électrodes spéciales s'adaptant à l'intérieur de la cellule laboratoire.

b) Grandeurs thermodynamiques et cinétiques de la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle

Nous avons poursuivi l'étude de la saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse en mesurant l'influence de divers facteurs sur la vitesse de la réaction .

- Influence de la température.

Il est connu que la vitesse d'une réaction chimique croît avec la température.

Parmi les diverses relations proposées pour traduire cette influence, celle d'ARRHENIUS est généralement adoptée :

$$k = A\, e^{-E^{\neq}/RT} \qquad \{51\}$$

ou

$$\text{Log } k = \text{Log } A - \frac{E^{\neq}}{RT}$$

La représentation graphique de Log **k** en fonction de 1/**T** permet d'atteindre l'énergie d'activation $E^{\neq}$ de la réaction. L'ordonnée à l'origine conduit au facteur de fréquence **A**.

La comparaison de l'expression d'ARRHENIUS à celle de BOLTZMANN (théorie des collisions) montre que **A** représente un nombre de chocs entre les molécules réagissantes et $E^{\neq}$ l'énergie critique que doivent posséder ces molécules pour réagir.

D'après EYRING (théorie du complexe activé), lorsque deux molécules **X** et **YZ** se rencontrent, il se forme un état de transition $(XYZ)^{\neq}$ à partir duquel se forment les produits de la réaction **XY** et **Z**.

Soit : $X + YZ \rightleftharpoons (XYZ)^{\neq} \rightleftharpoons XY + Z$

L'auteur a établi que la vitesse de la réaction est le produit de deux facteurs :

- le nombre moyen de molécules du complexe activé

$$n^{\neq} = [XYZ^{\neq}]$$

- la fréquence avec laquelle une molécule de complexe activé franchit la barrière de potentiel.

Cela se traduit par l'expression

$$v = n^{\neq} \frac{kT}{h} = [XYZ^{\neq}] \frac{kT}{h} \qquad \{52\}$$

dans laquelle k est la constante de BOLTZMANN et h la constante de PLANCK.

La concentration du complexe activé $[XYZ^{\neq}]$ est exprimée en fonction des concentrations des réactifs $[X]$ et $[YZ]$ et de la constante d'équilibre $K^{\neq}$, elle-même reliée à l'enthalpie libre de référence de la réaction de formation du complexe activé :

$$K^{\neq} = e^{-\frac{\Delta G_o^{\neq}}{RT}} \qquad \{53\}$$

de sorte que

$$v = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_o^{\neq}}{RT}} [X][YZ] \qquad \{54\}$$

La constante de vitesse s'exprime par

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_o^{\neq}}{RT}}$$

ou

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H_o^{\neq}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_o^{\neq}}{R}} \qquad \{55\}$$

La réaction est ainsi caractérisée par son enthalpie libre d'activation $\Delta G_o^{\neq}$, l'enthalpie d'activation $\Delta H_o^{\neq}$ et une entropie d'activation $\Delta S_o^{\neq}$.

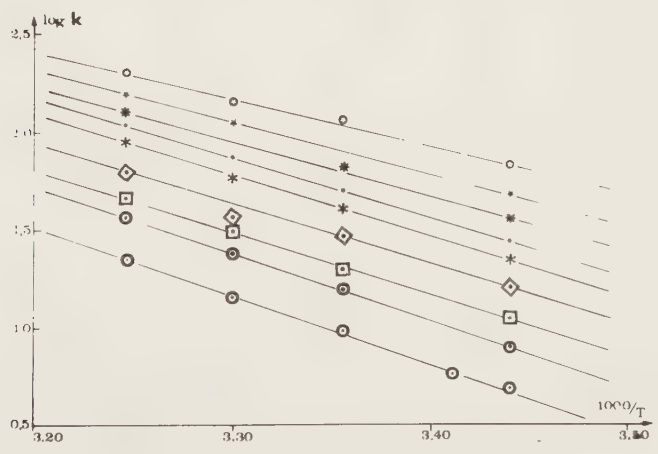
Au cours du présent travail, nous avons suivi la cinétique de saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse dans un domaine de température variant de 17,5 à 35°C, par microcalorimétrie et par conductimétrie.

Les résultats obtenus pour **k** et **ΔH**, consignés dans le tableau V, représentent la moyenne des valeurs fournies par un nombre d'essais au moins égal à 5 pour chacune des températures.

Ils permettent de constater que la constante de vitesse croît de façon régulière avec la température, tandis que la variation de l'enthalpie de la réaction est négligeable, aux erreurs d'expériences près.

L'élévation de la température n'est en effet pas assez importante pour entraîner une variation appréciable de la capacité calorifique (C_p) du milieu réactionnel.

Le tracé de log **k** en fonction de **1/T** (figure 6) permet de déterminer, après ajustement par la méthode des moindres carrés, la valeur des constantes **A** et $E^{\neq}$ de la réaction dans le milieu considéré (éthanol azéotrope).



	X_{H_2O}
○	0,8390
✶	0,7651
✱	0,6911
•	0,5181
✻	0,4424
◈	0,3617
⊡	0,2623
⊙	0,2045
⊙	0,1311

Figure 6

L'expression de la constante de vitesse suivant la théorie du complexe activé d'EYRING conduit aux grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la réaction dans les conditions énoncées (X_{H_2O} = 0,1311).

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau VI.

TABLEAU V

Température	CONDUCTIMETRIE	CALORIMETRIE	
	k ($l.mole^{-1}.h.^{-1}$)	k ($l.mole^{-1}.h.^{-1}$)	ΔH ($kcal.mole^{-1}$)
17,5 °C	4,8 ± 0,1		
20 °C	5,6 ± 0,2	5,75 ± 0,06	- 7,55 ± 0,05
25 °C	9,0 ± 0,3	9,0 ± 0,2	- 7,55 ± 0,07
30 °C	14,8 ± 0,3	14,0 ± 0,2	- 7,45 ± 0,08
35 °C	23,0 ± 0,1		

Saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse dans l'éthanol azéotrope.

TABLEAU VI

Teneur en eau X_{H_2O}	k ($l.mole^{-1}\ h.^{-1}$)				$E\neq$ ($kcal.\ mole^{-1}$)	log A	$\Delta S_o\neq$ ($cal.degré^{-1}$)	$\Delta H_o\neq$ ($kcal.mole^{-1}$)	$\Delta G_o\neq$ ($kcal.mole^{-1}$)
	17,5°C	25°C	30°C	35°C					
0,1311	4,8	9,1	14,5	22,8	16,0	12,70	- 18,7	15,4	21,0
0,2045	7,9	15,5	24,0	36,4	15,6	12,64	- 19,0	15,0	20,7
0,2623	11,0	19,6	30,9	37,0	14,6	12,02	- 21,8	14,0	20,5
0,3617	15,9	29,5		63,0	14,3	11,95	- 21,1	13,7	20,0
0,4424	22,0	40,7	57,9	90	14,3	12,10	- 21,4	13,7	20,1
0,5181	27,5	50,6	74,0	110	14,1	12,04	- 21,7	13,5	20,0
0,6911	48,0	94	107	153	12,2	10,86	- 27,1	11,6	19,7
0,7651	66,5	112	143	190	11,0	10,10	- 30,6	10,4	20,5
0,8390	98	180		270	10,2	9,81	- 31,9	9,6	19,1
1,0000		427 420 (7) 432 (44)			14,5 (8) 14,8 (48) 14,7 (49)				

Saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse dans les mélanges eau - éthanol

- Influence de la constante diélectrique du solvant

De nombreux chercheurs (37-41) ont cherché à établir l'influence de la constante diélectrique du solvant sur la vitesse de la réaction.

LAIDLER et LANDSKROENER (41) considèrent une réaction du type

$$A + B \rightleftharpoons X^{\neq} \longrightarrow \text{Produits.}$$

où les réactifs **A** et **B** et le complexe activé $X^{\neq}$ peuvent avoir une distribution de charges quelconque. La constante de vitesse de cette réaction est donnée par (42)

$$k = k_o \frac{\gamma_a \gamma_b}{\gamma_{\neq}} \qquad \{56\}$$

k_o est la constante de vitesse dans un milieu de constante diélectrique unité et γ_a , γ_b , $\gamma^{\neq}$ sont les coefficients d'activité des composés **A**, **B** et du complexe activé $X^{\neq}$.

KIRKWOOD et WEISTHEIMER (43-44) ont établi une expression du coefficient d'activité d'une molécule de constante diélectrique D_i dont les charges sont distribuées suivant une sphère de rayon **r**, plongée dans un milieu de constante diélectrique **D**. A force ionique nulle, ce coefficient d'activité, défini par rapport à un solvant de référence de constante diélectrique $D_o = 1$, est donnée par l'expression

$$\text{Log } \gamma = \frac{1}{2kT}\left[\frac{Q_o}{2r}\left\{\frac{2-D}{D}-1\right\}+\frac{Q_1}{r^3}\left\{\frac{2-D}{2D+2}-\frac{1}{4}\right\}\right] \qquad \{57\}$$

où $Q_o = Z^2 e^2$ (**Z** = nombre de charges et **e** = charge de l'électron),

et $Q_1 = G_1 e^2$ (G_1 est un nombre dépendant de la distribution des charges et proportionnel au moment dipolaire).

Cela donne pour l'expression de Log γ

$$\text{Log } \gamma = \frac{Z^2 e^2}{2kTr}\left[\frac{1}{D}-1\right]+\frac{3G_1 e^2}{8kTr^3}\left[\frac{1-D}{D+1}\right] \qquad \{58\}$$

En introduisant cette expression dans l'équation donnant la constante de vitesse, on obtient

$$\text{Log } k = \text{Log } k_o + \frac{e^2}{2kT}\left[\frac{1}{D} - 1\right]\left[\frac{Z_a^2}{r_a} + \frac{Z_b^2}{r_b} - \frac{(Z_a+Z_b)^2}{r_{\neq}}\right] + \frac{3e^2}{8kT}\left[\frac{1-D}{1+D}\right]\left[\frac{G_a}{r_a^3} + \frac{G_b}{r_b^3} + \frac{G_{\neq}}{r_{\neq}^3}\right] \quad \{59\}$$

Le second terme de cette expression est celui obtenu par LAIDLER et EYRING (38) pour une réaction entre deux ions unipolaires. Le troisième est plus général que celui proposé par ces mêmes auteurs pour les réactions dipôle - dipôle. Pour une réaction entre deux dipôles non chargés, le second terme disparaît et l'effet de solvant est fourni par le dernier terme. Pour une réaction entre un ion et un dipôle, l'ensemble de l'expression doit être conservé.

L'équation précédente peut être transformée en développant le terme $\frac{1-D}{1+D}$ en tenant compte du fait que D est grand par rapport à 1, ce qui donne

$$\frac{1-D}{1+D} = \left[\frac{1}{D} - 1\right]\left[1 - \frac{1}{D}\right] \simeq \frac{2}{D} - 1 \quad \{60\}$$

d'où l'expression de Log k

$$\text{Log } k = \text{Log } k_o + \left[\frac{e^2}{2kT}\right]\left[\frac{1}{D} - 1\right]\left[\frac{Z_a^2}{r_a} + \frac{Z_b^2}{r_b} - \frac{(Z_a+Z_b)^2}{r_{\neq}}\right] + \frac{3e^2}{8kT}\left[\frac{2}{D} - 1\right]\left[\frac{G_a}{r_a^3} + \frac{G_b}{r_b^3} + \frac{G_{\neq}}{r_{\neq}^3}\right] \quad \{61\}$$

Cette équation prévoit que Log k varie linéairement avec $\frac{1}{D}$ et donne une expression de la pente en fonction des charges, des rayons et des moments dipolaires .

$$P = \frac{e^2}{4{,}606\,kT}\left[\frac{Z_a^2}{r_a} + \frac{Z_b^2}{r_b} - \frac{(Z_a+Z_b)^2}{r_{\neq}} + \frac{3}{2}\left\{\frac{G_a}{r_a^3} + \frac{G_b}{r_b^3} + \frac{G_{\neq}}{r_{\neq}^3}\right\}\right] \quad \{62\}$$

La saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse fait intervenir un ion monovalent OH^- ($Z_a = -1$, $G_a = 0$) et une molécule ($Z_b = 0$, G_b négligeable). La pente de la droite s'écrit

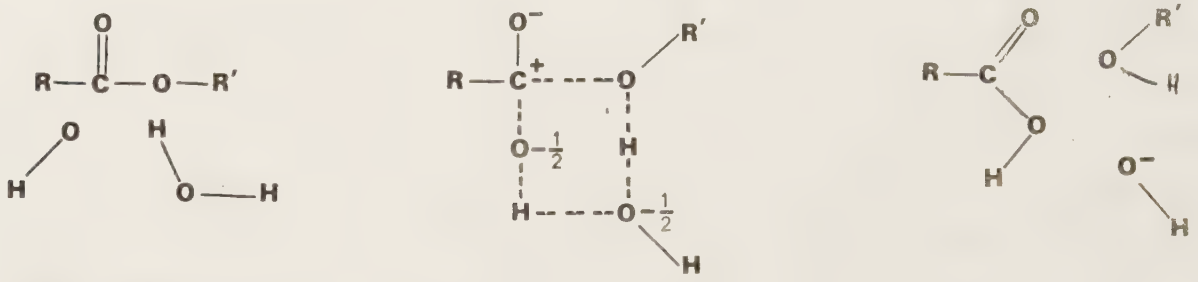
$$P = \frac{e^2}{4{,}606\,kT}\left[\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_{\neq}} + \frac{3}{2}\frac{G_{\neq}}{r_{\neq}^3}\right] \quad \{63\}$$

ou

$$P = \frac{e^2}{4{,}606\,kT\,r_a}\left[\frac{2r_{\neq}^3 - 2r_a r_{\neq}^2 - 3G_{\neq} r_a}{r_{\neq}^3}\right] \quad \{64\}$$

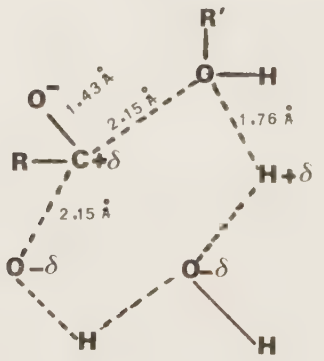
LAIDLER et LANDSKROENER (41) proposent un modèle de complexe activé qui permettrait d'évaluer $G_{\neq}$ et par là même de calculer $r_{\neq}$.

Dans le cas de l'hydrolyse basique des esters réalisée suivant le mécanisme



état initial — état activé — état final

ce modèle aurait la configuration suivante



En nous appuyant sur cette théorie, nous avons suivi la cinétique de saponification, à 25°C, dans des milieux de constantes diélectriques différentes, dans le but d'évaluer le rayon du complexe activé.

Pour faire varier la valeur de la constante diélectrique, sans modifier de façon trop importante les propriétés du milieu, nous avons opéré sur des mélanges éthanol-eau en proportions différentes, depuis l'éthanol azéotrope jusqu'à l'eau pure.

La détermination de la valeur de la constante diélectrique des mélanges solvants a été réalisée à l'aide d'un dipôlemètre DKmeter, préalablement étalonné à partir de quelques substances de référence (figure 7).

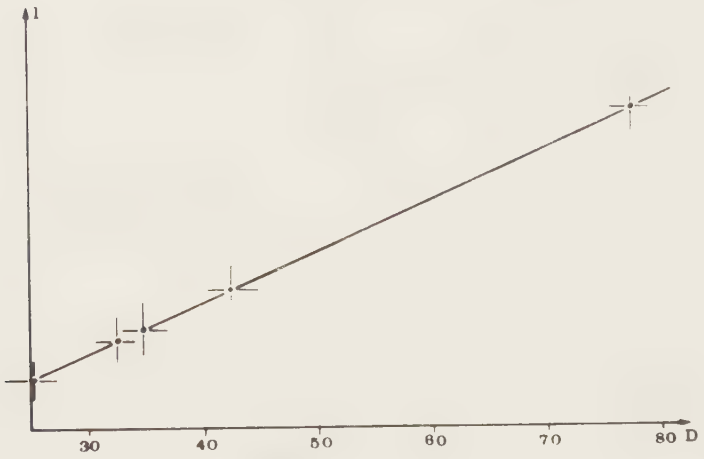


Figure 7

Nous avons porté sur un même graphique (figure 8) nos résultats, ceux obtenus par AKERLOF (45) et ceux fournis par HARNED-OWEN (46). Nous constatons un bon accord entre ces différentes valeurs sur toute l'étendue des mesures.

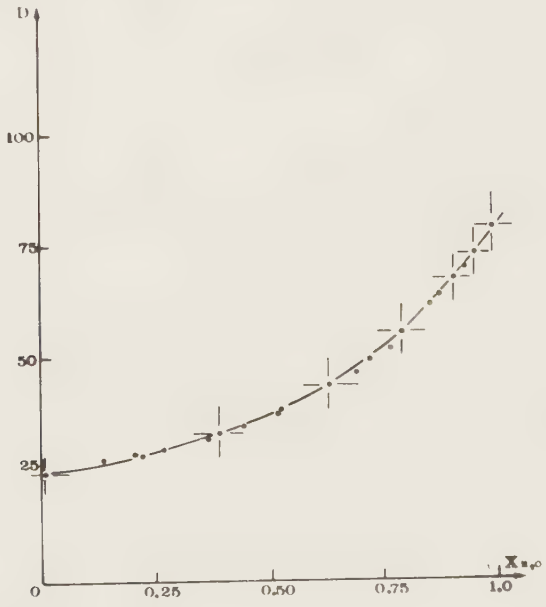


Figure 8

• Nos résultats
-AKERLOF (45)
O HARNED etOWEN (46)

Les valeurs des constantes de vitesse à 25°C (tableau VI), obtenues au cours de ce travail, sont en accord avec celles publiées par d'autres auteurs (7 - 8 - 28 - 47), comme le montre la figure 9.

Figure 9

+ Nos résultats
⊙ TOMMILA et al. (28)

Chacune de ces valeurs représente la moyenne de 3 à 5 mesures.

Les cinétiques ont été suivies conjointement par microcalorimétrie et par conductimétrie pour les mélanges dont la fraction molaire en eau varie dans l'intervalle 0,1311 - 0,5181. Au delà de cette dernière valeur, la réaction devient trop rapide pour être suivie, avec une bonne précision, par microcalorimétrie. Nous nous sommes alors limité aux mesures conductimétriques.

La représentation graphique de log **k** en fonction de 1/**D** (figure 10) n'est pas une droite sur toute l'étendue de nos mesures. Par contre, lorsque la variation de la constante diélectrique est obtenue par mélange de deux solvants en proportions différentes, le tracé est linéaire si l'intervalle de variation n'est pas très important.

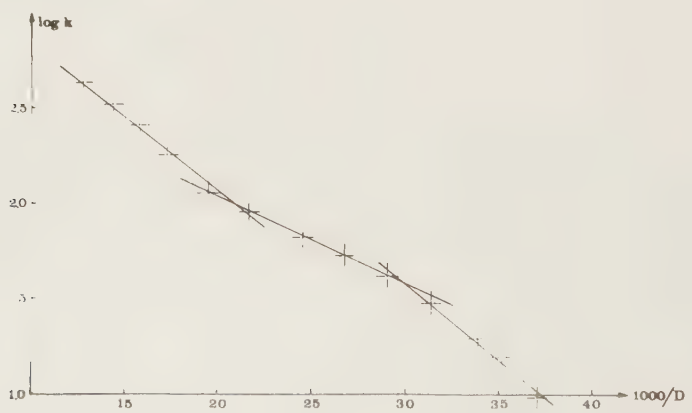


Figure 10

Ce résultat, déjà constaté par d'autres chercheurs (28 - 50), appelle quelques commentaires :

Lorsque la mesure est faite dans des solvants différents ou lorsque les proportions relatives de chacun des composants du solvant mixte varient notablement, les phénomènes d'interactions moléculaires, non électrostatiques,ou les phénomènes de solvatation peuvent être très différents.

LAIDLER et EYRING (38) expliquent la divergence des résultats, par rapport à la théorie, par une "adsorption préférentielle" d'un composant du mélange sur les ions impliqués dans la réaction ou par la "solubilité préférentielle" d'un réactif ou du complexe activé dans l'un ou l'autre des solvants.

La solvatation augmente l'ordre d'un système réagissant, ce qui implique que, si un réactif ou le complexe activé est solvaté, son entropie diminue. L'énergie potentielle d'un système solvaté est donc moindre que celle d'un système non solvaté. La solvatation plus grande des espèces réagissantes augmente la différence entre le niveau d'énergie du complexe activé et celui des réactifs. On admet aisément, avec VOIPIO (51) qu'une solvatation plus grande des molécules réagissantes par rapport à celle du complexe activé se traduise par une augmentation de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence de la réaction. Une solvatation plus grande du complexe activé ést accompagnée d'un effet inverse.

L'examen des résultats obtenus au cours de cette étude semble confirmer cette hypothèse.

Le tableau VI montre que les valeurs importantes de l'énergie d'activation se situent dans le domaine des fortes teneurs en alcool ou des fortes teneurs en eau. Cette constatation plaide en faveur d'une solvatation plus grande des molécules réagissantes. Par contre, les valeurs les plus faibles de $E^{\neq}$,

traduisant une plus grande solvation du complexe activé, se situent dans la zone où les proportions relatives des deux constituants du mélange sont assez voisines.

Le tracé de log **k** en fonction de 1/**D** (figure 10) laisse apparaître trois parties distinctes :

- Nous pouvons tracer deux droites sensiblement parallèles pour le domaine des fortes teneurs en eau ou en alcool. La pente de ces droites permet, à partir de l'équation {64} établie précédemment, de calculer la valeur du rayon du complexe activé et conduit à $r_{\neq} = 2,1$ Å.

Ce résultat est en accord avec ceux de la littérature (52). Les auteurs ont trouvé :

$r_{\neq} = 2,0$ Å pour les mélanges éthanol-eau.

- La partie moyenne de la courbe (valeur de la constante diélectrique comprise entre 35 et 50), peut être représentée par une droite de plus faible pente. $r_{\neq}$ prend, dans ce cas, la valeur 2,3 Å. Ce résultat confirme l'hypothèse énoncée précédemment : dans ce domaine, la solvatation du complexe activé est plus importante que dans les zones de nette prédominance de l'un ou l'autre des solvants.

LAIDLER et EYRING (38) ont émis l'hypothèse que l'étape lente, déterminant la vitesse de la réaction d'hydrolyse des esters est une réaction entre deux dipôles. Pour de telles réactions, quand les effets non électrostatiques sont négligeables, leur théorie aboutit à :

$$\text{Log } k = \text{Log } k_o - \frac{1}{kT}\left[\frac{D-1}{2D+1}\right]\left[\frac{M_a^2}{r_a^3} + \frac{M_b^2}{r_b^3} - \frac{M_{\neq}^2}{r_{\neq}^3}\right] \qquad \{65\}$$

M_a , M_b , $M_{\neq}$ représentent les moments dipolaires des réactifs et du complexe activé,

k_o, la constante de vitesse à force ionique nulle.

Dans ce cas la théorie prévoit que le tracé de Log **k** en fonction de $\frac{D+1}{2D+1}$ est une droite. Ce tracé (figure 11), obtenu à partir de nos valeurs expérimentales, n'est pas linéaire sur toute l'étendue de nos mesures. Il fait apparaître trois parties linéaires.

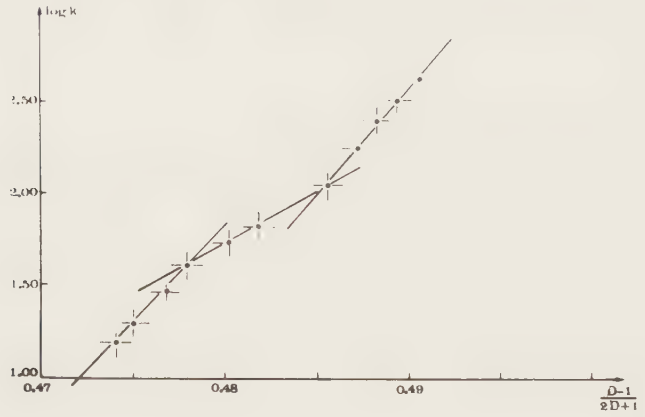


Figure 11

Il semble que les hypothèses émises par les auteurs ne soient pas vérifiées sur un vaste domaine de variation de la constante diélectrique et que les interactions soluté-solvant prennent une importance plus ou moins grande suivant la composition du mélange solvant.

RECAPITULATION DES RESULTATS

Les grandeurs thermodynamiques correspondant à la réaction étudiée dans le mélange azéotrope X'_{H_2O} = 0,1311 sont les suivants :

$k_{25°C}$ = 8,9 ± 0,1 l. mole^{-1} h^{-1}

ΔH = - 7,5 ± 0,1 kcal.mole^{-1}

$E^{\neq}$ = 16,0 ± 0,3 kcal.mole^{-1}

A = 5,0 10^{12} l. mole^{-1} h^{-1}

$\Delta H_o^{\neq}$ = 15,4 kcal.mole^{-1}

$\Delta S_o^{\neq}$ = - 18,7 cal. degré$^{-1}$

$\Delta G_o^{\neq}$ = 21,0 kcal. mole^{-1}

$r_{\neq}$ = 2,1 Å à 2,3 Å

c) Rôle du solvant

Pour étudier l'influence de la constante diélectrique du solvant, nous avons fait varier la teneur en eau du mélange hydroalcoolique. Nous avons poursuivi l'étude du rôle du solvant sur la vitesse de la réaction en réalisant la saponification de quelques esters à chaîne droite dans différents alcools.

- Saponification dans l'alcool dont le groupement alcoxy est le même que celui de l'ester

Afin d'étudier l'influence de la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool sur la constante de vitesse et sur l'enthalpie de la réaction, nous avons réalisé la saponification de différents esters dans les mêmes conditions que celle de l'acétate d'éthyle dans l'éthanol azéotrope : mélanges alcool - eau de même rapport molaire que l'éthanol azéotrope (X_{H_2O} = 0,1311), solutions dont les constituants sont également dans le même rapport molaire. Les résultats sont consignés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Ester	Alcool solvant	k ($l.mole^{-1}\ h.^{-1}$)	ΔH ($kcal.\ mole^{-1}$)
ACOMe	EtOH	8,94 ± 0,06	- 7,30 ± 0,15
ACOEt	EtOH	9,0 ± 0,2	- 7,5 ± 0,1
ACOPr	EtOH	9,0 ± 0,2	- 7,5 ± 0,1
ACOHex	EtOH	8,85 ± 0,15	- 7,3 ± 0,1
ACOHept	EtOH	8,9 ± 0,2	- 7,40 ± 0,15
ACOPr	n PrOH	16,9 ± 0,3	- 7,5 ± 0,1
ACOBu	n PrOH	16,2 ± 0,6	- 7,45 ± 0,15
ACOBu	n BuOH	24,9 ± 0,2	- 7,5 ± 0,1
ACOPr	n BuOH	25,4 ± 0,2	- 7,5 ± 0,1
ACOHept	n HeptOH	36,0 ± 2,0	- 7,5 ± 0,1

Ils nous permettent de vérifier (53-54) que la constante de vitesse augmente avec la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool. Aux erreurs d'expériences près, la chaleur de réaction reste la même. Nous pouvons admettre que l'enthalpie de saponification d'une molécule d'ester primaire est constante.

L'examen du modèle de complexe activé proposé par EYRING et LANDSKROENER (38) permet de rendre compte de ce résultat.

L'augmentation de la vitesse de réaction avec la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool peut être due au fait que le groupement libérable, devenant de plus en plus long et possédant un effet inductif de plus en plus faible, serait moins fortement lié au complexe formé intermédiairement. Ce dernier cèderait d'autant plus facilement un groupement encombrant.

Par contre, l'enthalpie de la réaction n'est pas modifiée avec l'allongement de la chaîne carbonée de l'alcool. La structure du complexe, qui se présente sous forme d'un cycle à 6 chaînons, n'est pas changée. La liaison groupement libérable - complexe de transition est toujours la même. On comprend que l'énergie libérée par la rupture de cette liaison soit constante quelle que soit la longueur de la chaîne.

- Saponification dans des alcools dont le groupement alcoxy est différent de celui de l'ester

Il est bien connu (55) que lorsqu'on fait réagir un ester en présence d'un alcool étranger en milieu basique, il se produit un phénomène d'alcoolyse. Le résultat est le remplacement du groupement RO^- de l'ester par celui $R'O^-$ de l'alcool. Ce processus est catalysé par la présence d'un alcali.

Par chromatographie en phase gazeuse on a pu mettre en évidence ce phénomène de transestérification (figure 12).

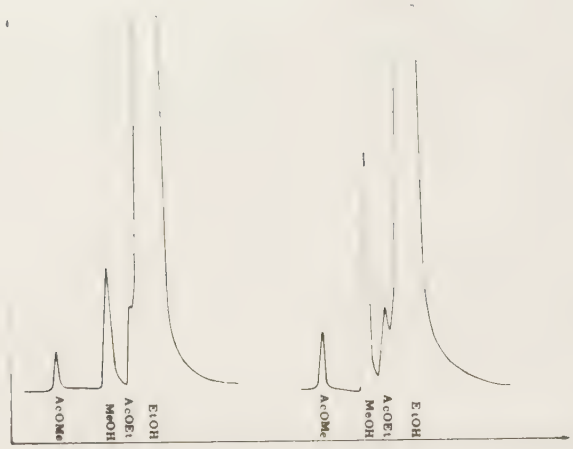


Figure 12

Ce travail a été réalisé sur un chromatographe à ionisation de flamme AEROGRAPH HYFI modèle 600 C *. La séparation des composés est obtenue sur une colonne de trois mètres de longueur (diamètre 1/8 de pouce) contenant de l'apiézon à 10 % sur chromosorb W et chauffée à 160°C. Le gaz vecteur est un mélange hélium-argon (débit 20 cm3 mn^{-1}).

Nous avons réalisé,à 25°C, la saponification de :

.- l'acétate de méthyle par la potasse dans l'éthanol azéotrope.
.- l'acétate de n propyle par la potasse dans l'éthanol azéotrope.
.- l'acétate d'hexyle par la potasse dans l'éthanol azéotrope.
.- l'acétate d'heptyle par la potasse dans l'éthanol azéotrope.
.- l'acétate d'éthyle par la potasse dans le n propanol.
.- l'acétate de butyle par la potasse dans le n propanol.
.- l'acétate de propyle par la potasse dans le n butanol.

---

* Nous tenons à remercier Monsieur G. VERNIN qui a bien voulu mettre cet appareillage à notre disposition.

Les résultats obtenus au cours de l'étude thermocinétique sont rassemblés tableau VII. Ils sont identiques, aux erreurs d'expérience près, à ceux obtenus pour la saponification de ces esters dans l'alcool correspondant à leur groupement alcoxy.

La vitesse de la réaction, liée à des interactions électrostatiques et à des phénomènes de solvatation,est constante pour les différents esters dans un alcool donné. Pour les raisons énoncées précédemment, l'enthalpie est également constante .Le remplacement du groupement alcoxy, probablement assez lent et dégageant trop peu de chaleur (56) n'a pu être observé sur le thermogramme enregistré.

2. *Quaternation des amines tertiaires*

Les halogénures d'alkyle réagissent quantitativement, et plus ou moins rapidement,avec les amines tertiaires aux températures ordinaires. Le produit de la réaction est un sel d'ammonium quaternaire soluble à de faibles concentrations dans le solvant choisi pour la réaction.

MENTSCHUKIN (57) étudia le premier, aux environs de 1880, la vitesse de la réaction entre l'iodure d'éthyle et la triéthylamine dans différents solvants à 100°C.

De nombreux chercheurs (58 à 64) ont,par la suite, étudié des réactions de ce type qui procèdent généralement de cinétiques du second ordre. Les méthodes de dosagestitrimétriques, colorimétriques ou potentiométriques,le plus souvent employées en discontinu,se sont révélées mal commodes.

Il nous a semblé bon d'expérimenter la technique thermocinétique couplée comme précédemment à la conductimétrie.

a) Conditions opératoires

Nous avons suivi la réaction de la triéthylamine sur l'iodure de méthyle en solution dans l'éthanol absolu et l'action de la tripropylamine sur l'iodure de méthyle dans le même solvant.

L'iodure de méthyle est très volatil ; il est difficile d'obtenir, et surtout de maintenir à un titre constant, la solution préparée. Pour cette raison, nous avons toujours dosé ce composant au moment du mélange des réactifs (la méthode est donnée en annexe), et nous avons opéré dans des conditions de non stoechiométrie.
Nous avons utilisé des solutions de triéthylamine ou de tripropylamine et des solutions d'iodure de méthyle dans l'éthanol de l'ordre de 0,125 M ce qui, après mélange, amenait les concentrations initiales respectives aux environs de 0,100 et 0,025 M.

b) Etude conductimétrique

L'étude conductimétrique de ce type de réaction présente de nombreuses difficultés.

Bien que la conductibilité de la solution change au cours du temps, sa loi de variation ne correspond pas à celle d'une cinétique du second ordre.

Nous pouvons penser que le sel quaternaire formé se comporte comme un électrolyte faible dans un milieu anhydre. Dans ce cas, la proportionnalité conductivité - concentration n'est plus respectée.

Par ailleurs, on a cherché à déterminer l'influence éventuelle de chacun des réactifs sur la conductibilité du milieu. Une étude systématique nous a permis de constater que :

- La valeur de la conductivité de la solution de triéthylamine ou de tripropylamine dans l'alcool est parfaitement négligeable devant celle du mélange réactionnel.

- La solution d'iodure de méthyle n'est pas stable. Nous avons noté, en fonction du temps, une augmentation de conductibilité suffisamment appréciable pour perturber les résultats .

Ce phénomène a été rencontré par d'autres auteurs (64) pour des réactions du même type dont la cinétique est très lente. Par contre, les cinétiques de réactions rapides ne sont pas influencées par l'instabilité de la solution d'iodure de méthyle . Nous pouvons d'ailleurs remarquer que la solution jaunit (ce qui indique une libération d'iode).

Cette coloration par l'iode des solvants oxygénés (éthers, alcools, eau, dioxanne) a été étudiée par MULLIKEN (65) qui affirme l'existence d'un complexe entre l'iode et les molécules du type **ROR'**.

Un complexe du même type (complexe par transfert de charges) a été signalé par POPOV et DESKIN (66) entre les molécules halogénées et l'acétonitrile. Les auteurs ont constaté que ce complexe se comporte comme un électrolyte faible et que les solutions obtenues par mélange de ces deux réactifs font apparaître une conductibilité non négligeable qui tend à croître avec le temps.

Ce comportement est en tout point semblable à celui de l'iodure de méthyle dans l'éthanol. Nous pouvons, dans ce cas, proposer une explication analogue. Toutefois, nous n'étions pas équipé, au laboratoire, pour mener une étude spectrale poussée de ces solutions et prouver l'existence d'un tel complexe.

Les résultats obtenus pour la détermination de la constante de vitesse de la réaction n'ont été ni constants pour une même expérience, ni reproductibles au cours des nombreux essais réalisés.

c) Etude microcalorimétrique

Parallèlement à l'étude conductimétrique, nous avons réalisé une étude thermocinétique. Nous n'avons rencontré, au cours de ce travail, aucune des difficultés précédemment signalées. Il est possible que la réaction de complexation soit photocatalysée et ne se produise pas au sein du microcalorimètre. (Les solutions conservées à l'obscurité dans un réfrigérateur ne subissent pas de transformation).

La réaction de l'iodure de méthyle sur la triéthylamine ou sur la tripropylamine est lente et le retour au zéro expérimental a souvent nécessité l'enregistrement du thermogramme pendant plus de 48 heures. Les résultats obtenus répondent exactement à l'équation proposée pour une réaction du second ordre.

Cette réaction, particulièrement lente, est très intéressante parce qu'elle permet de vérifier que la thermogenèse du phénomène est convenablement représentée par le thermogramme directement enregistré, sans qu'intervienne une quelconque correction. L'influence de l'inertie du microcalorimètre est donc négligeable.

Le tableau VIII contient les résultats concernant la réaction

Certains d'entre eux (*) ont été obtenus en ne faisant pas intervenir l'inertie de l'appareil.

TABLEAU VIII

Quaternation de la tripropylamine par l'iodure de méthyle dans l'éthanol absolu

Essai n°	k ($l.mole^{-1} h.^{-1}$)	ΔH ($kcal. mole^{-1}$)
1	0,864 ± 0,020	- 21,993 ± 0,273
2	0,892 ± 0,007	- 22,029 ± 0,097
3	0,823 ± 0,005	- 22,011 ± 0,083
	* 0,827 ± 0,005	- 22,328 ± 0,081
4	0,850 ± 0,005	- 22,057 ± 0,062
	* 0,854 ± 0,004	- 22,463 ± 0,060

TABLEAU IX

Quaternation de la triéthylamine par l'iodure de méthyle dans l'éthanol absolu

Essai n°	k ($l.mole^{-1} h.^{-1}$)	ΔH ($kcal. mole^{-1}$)
1	1,831 ± 0,007	- 22,033 ± 0,027
2	1,850 ± 0,008	- 22,200 ± 0,035
3	1,904 ± 0,007	- 21,665 ± 0,025

L'écart obtenu, de l'ordre de 1 à 2 %, est peu important et laisse apparaître que, pour des réactions extrêmement lentes, le microcalorimètre joue parfaitement son rôle d'appareil oscillographe.

La valeur moyenne retenue pour la constante de vitesse de cette réaction à 25°C($k = 0,86 \pm 0,02$ 1. $mole^{-1}$ h^{-1}) est en bon accord avec celle obtenue par LASSAU et JUNGERS (63) qui trouvent 0,60 1. $mole^{-1}$ h^{-1} à 20°C.

L'enthalpie de cette réaction vaut

$$\Delta H = - 22,0 \pm 0,3 \text{ kcal. } mole^{-1}$$

Le tableau IX donne quelques valeurs des paramètres de la réaction de l'iodure de méthyle sur la triéthylamine. Il conduit aux même conclusions et donne :

$$k = 1,87 \pm 0,01 \text{ 1. } mole^{-1} \ h^{-1}$$

$$\Delta H = - 22,0 \pm 0,2 \text{ kcal. } mole^{-1}$$

Nous constatons sur ces deux exemples que si l'enthalpie de la réaction reste constante lorsqu'on passe de la triéthylamine à la tripropylamine, la constante de vitesse décroît sensiblement.

L'encombrement plus grand autour de l'azote gêne l'attaque de la tripropylamine par la molécule d'iodure de méthyle et la vitesse de la réaction se trouve ralentie.

Par contre, la valeur de l'enthalpie est identique pour les deux réactions, les énergies entrant en jeu étant sensiblement les mêmes.

B.- *Réactions du premier ordre : Solvolyse des chlorures d'acide.*

Le mécanisme de la solvolyse des chlorures d'acide a été l'objet de très nombreuses recherches. Dans ce domaine, nous citerons principalement les travaux de BENDER (67), KIVINEN (68), HUDSON (69), SATCHELL (70) et ceux, plus récents, de JOHNSON (71).

Ces auteurs ont tiré leurs conclusions de données cinétiques obtenues en utilisant des solvants très variés. Parmi les solvants possibles, ils ont généralement choisi les mélanges peu polaires, la grande réactivité des chlorures d'acide rendant difficile la mesure de la vitesse de leur réaction dans l'eau et les milieux fortement polaires.

Dans ces réactions, le solvant est en même temps un des réactifs. Etant donné le grand excès de solvant par rapport au chlorure d'acide, on peut considérer que la variation de sa concentration, au cours de la réaction, est négligeable et que le processus observé est monomoléculaire. C'est ce que nous avons vérifié en suivant, toujours par conductimétrie et par microcalorimétrie, l'hydrolyse du chloroformiate d'éthyle dans différents mélanges eau-dioxanne et l'éthanolyse du chlorure de benzoyle en solution dans le dioxanne.

1. *Hydrolyse du chloroformiate d'éthyle*

L'accord n'est pas réalisé entre les différents chercheurs (72 à 75) au sujet du mécanisme de l'hydrolyse du chloroformiate d'éthyle. Toutefois, les produits intermédiaires formés dans chaque cas ne sont pas stables et conduisent toujours aux mêmes produits de réaction qui sont l'éthanol et l'acide chlorhydrique, tandis que se dégage du dioxyde de carbone.

L'acide chlorhydrique libéré au cours de cette réaction fait varier notablement la résistance du milieu, au départ peu conducteur.

D'autre part, cet acide est complètement dissocié dans l'eau ou dans un solvant aqueux et la variation de conductibilité du milieu est proportionnelle à sa concentration.

Les conditions requises pour suivre la cinétique par conductimétrie sont donc parfaitement remplies.

a) Examen des conditions expérimentales

Afin de réaliser le mélange de nos réactifs dans les conditions imposées par la microcalorimétrie, nous avons préparé une solution de chloroformiate d'éthyle dans un solvant organique anhydre. Nous avons choisi le dioxanne. Après mélange des réactifs, le milieu réactionnel contient 20 % (en volume) de dioxanne.

Un des produits de la solvolyse, le dioxyde de carbone, peut influencer les résultats obtenus par conductimétrie. En milieu chlorhydrique, le gaz carbonique se dégage et la formation de bulles entre les électrodes créé des perturbations nettement perceptibles par enregistrement continu. Pour suivre le déroulement de la réaction sans rencontrer cet inconvénient, nous avons opéré sur des solutions très diluées de chlorure d'acide (de l'ordre de $2.\ 10^{-3}$M).

Par contre, en microcalorimétrie, nous avons utilisé des solutions de chloroformiate d'éthyle dans le dioxanne de l'ordre de $2.\ 10^{-2}$M. Le départ des bulles de la solution, ne pouvant produire qu'un effet négligeable sur le débit thermique enregistré, n'affecte pas les résultats thermocinétiques.

Quant aux autres produits de la réaction, l'éthanol et l'acide chlorhydrique, ils se trouvent en quantité trop faible dans le milieu pour agir l'un sur l'autre de façon sensible. On peut donc, dans les conditions de l'expérience, écarter l'estérification comme effet perturbateur de la réaction.

b) Résultats

Les courbes obtenues à l'aide des dispositifs expérimentaux précédemment décrits sont exploitées à l'aide des équations{18} et {47} établies antérieurement.

La cinétique correspond parfaitement au modèle mathématique proposé pour une réaction du premier ordre.

Les tableaux X et XI rassemblent quelques uns des résultats obtenus pour l'hydrolyse du chloroformiate d'éthyle que nous avons réalisée dans différentes conditions (température - solvant).

c) Influence de la température

Nous avons étudié l'influence de la température sur la vitesse de la réaction afin de déterminer la valeur de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence.

Le graphe représentant le logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température absolue de la réaction (figure 13) montre que l'expression d'ARRHENIUS est correctement suivie dans le domaine étudié (20 à 35°C).

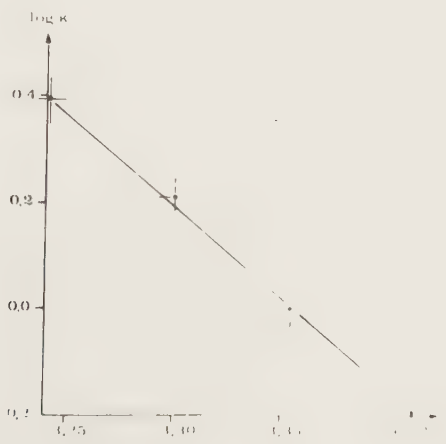


Figure 13

TABLEAU X

Solvant eau-dioxanne	CONDUCTIMETRIE	CALORIMETRIE	
Teneur en dioxanne	k (h^{-1})	k (h^{-1})	ΔH (kcal.mole^{-1})
200 cm3 l^{-1}	0,964 ± 0,001 0,999 ± 0,003 1.000 ± 0,010 0,958 ± 0,007	0,975 ± 0,010 0,985 ± 0,011 0,982 ± 0,008	- 23,188 ± 0,383 - 24,454 ± 0,441 - 23,534 ± 0,392
280 cm3 l^{-1}	0,806 ± 0,002 0,837 ± 0,007 0,804 ± 0,010	0,791 ± 0,005 0,810 ± 0,010 0,791 ± 0,005 0,810 ± 0,010	- 23,840 ± 0,210 - 22,785 ± 0,396 - 22,757 ± 0,200 - 23,870 ± 0,415
360 cm3 l^{-1}	0,584 ± 0,004 0,616 ± 0,003 0,639 ± 0,040	0,627 ± 0,015 0,622 ± 0,002 0,630 ± 0,008	- 23,538 ± 0,634 - 23,250 ± 0,091 - 23,743 ± 0,417
440 cm3 l^{-1}	0,442 ± 0,003 0,473 ± 0,002 0,458 ± 0,003	0,451 ± 0,002 0,469 ± 0,003 0,466 ± 0,002	- 22,540 ± 0,067 - 22,381 ± 0,103 - 23,421 ± 0,066

Hydrolyse du chloroformiate d'éthyle à 25°C

TABLEAU XI

Température	k (h^{-1})
20°C	0,639 ± 0,001
	0,644 ± 0,004
25°C	0,964 ± 0,001
	0,999 ± 0,003
	1,000 ± 0,010
	0,958 ± 0,007
30°C	1,614 ± 0,013
	1,625 ± 0,012
35°C	2,42 ± 0,01
	2,50 ± 0,01

Hydrolyse du chloroformiate d'éthyle dans le mélange eau-dioxanne (200 cm3 dioxanne l^{-1})

La pente de la droite obtenue, après ajustement par la méthode des moindres carrés, conduit à l'énergie d'activation $E^{\neq}$ que nous avons trouvée égale à

$$E^{\neq} = 16,2 \pm 0,3 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

L'ordonnée à l'origine (log **A** = 10,2) donne la valeur du facteur préexponentiel **A**

Soit $A = 1,5 \times 10^{10}$

La théorie du complexe activé, précédemment explicitée, permet d'atteindre les grandeurs thermodynamiques suivantes :

$$\Delta S_o^{\neq} = - 30,0 \pm 0,4 \text{ cal.degré}^{-1}$$

$$\Delta H_o^{\neq} = 15,6 \pm 0,3 \text{ kcal. mole}^{-1}$$

$$\Delta G_o^{\neq} = 24,6 \pm 0,5 \text{ kcal. mole}^{-1}$$

d) Influence de la constante diélectrique du solvant

L'application de la théorie de LAIDLER et EYRING (38), déjà développée pour les réactions entre un ion et une molécule dipolaire ou entre deux molécules, devrait nous permettre d'obtenir une droite en portant log **k** en fonction de l'inverse de la constante diélectrique du milieu ou en fonction du rapport (D - 1) / (2D + 1) (équations {61} et {65}).

Nous avons réalisé des mesures dans des milieux divers en ajoutant la solution de chloroformiate d'éthyle dans le dioxanne à des mélanges dioxanne - eau en proportions variées. Dans le cas présent, la relation proposée n'est pas vérifiée.

. Par contre, nous remarquons avec TOMMILA (76) une meilleure linéarité pour le tracé de log **k** en fonction de D (figure 14), ce qui semble prouver que le point de vue électrostatique seul ne décrit pas les variations de constante de vitesse, mais que les interactions spécifiques soluté-solvant jouent un rôle important (77).

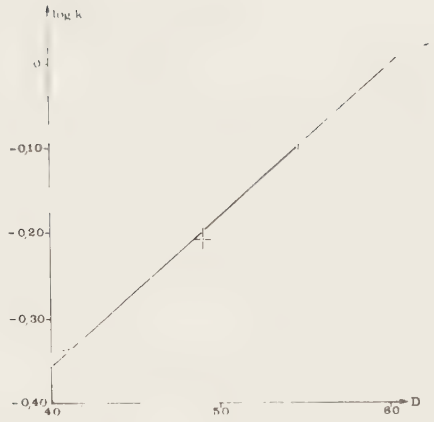


Figure 14

e) Influence de la teneur en eau du solvant

La décroissance de la vitesse de la réaction avec la diminution de la teneur en eau du solvant est assez caractéristique.

Si **n** molécules d'eau participent à la réaction, l'équation de la vitesse peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{dx}{dt} = k'[H_2O]^n (a-x) = k(a-x) \qquad \{66\}$$

où **k** est la constante de vitesse mesurée.

Puisque la concentration en eau demeure pratiquement constante au cours de la réaction nous pouvons écrire :

$$k = k'[H_2O]^n$$

Soit $$\log k = \log k' + n \log [H_2O] \qquad \{67\}$$

ou encore $$\log k = C^{te} + n \log [H_2O]$$

Si cette hypothèse est correcte, le nombre de molécules d'eau participant à la réaction est donnée par la pente de la droite obtenue en portant log **k** en fonction du logarithme de la concentration en eau du solvant mixte.

Des études de ce type ont été réalisées par KAPPANA (78) en 1932 et, plus récemment, par TOMMILA (79 - 80) et VOIPIO (51).

Ces travaux conduisent à des valeurs de **n** admissibles bien que non entières. Le fait que **n** ne soit pas un entier n'est pas un argument défavorable à cette théorie. On note que **n** représente le nombre de molécules d'eau intervenant dans la formation de l'état de transition et de la couche de solvatation. Il peut y avoir des groupes solvatés liant des nombres de molécules différents : la valeur de **n** observée en serait la moyenne.

Le tracé de la droite (figure 15),obtenu à partir des résultats représentés tableau X, conduit à **n** = 2,2, ce qui est en bon accord avec les valeurs généralement trouvées (2,3 - 2,4) pour des réactions du même type dans différents mélanges solvants organiques-eau (76, 80).

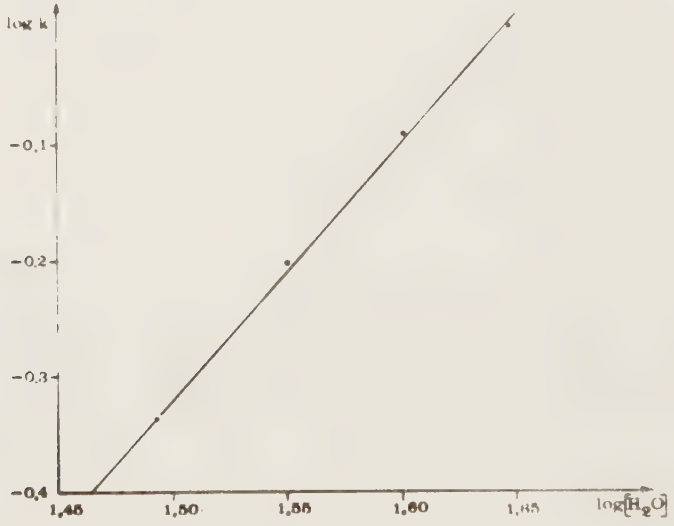


Figure 15

f) Discussion des résultats

L'examen des résultats obtenus au cours de cette étude nous amène à faire quelques commentaires.

Les cinétiques de réactions monomoléculaires ou pseudomonomoléculaires sont suivies avec facilité par microcalorimétrie. Dans le cas de l'hydrolyse du chloroformiate d'éthyle, les valeurs des différentes constantes de vitesse sont obtenues avec une excellente précision. - L'écart type est généralement inférieur à 1 % - (tableau X).

Les résultats de l'étude conductimétrique sont moins précis que ceux de l'étude thermocinétique. Aux causes d'erreurs analysées dans le chapitre précédent, s'ajoutent de faibles perturbations dues à la présence de bulles de dioxyde de carbone dans la solution. Cet effet ne se fait probablement pas sentir en microcalorimétrie.

Par contre, les valeurs de l'enthalpie sont plus dispersées. La principale erreur est, dans ce cas, celle commise sur la détermination de la concentration de la solution de chloroformiate d'éthyle (précision 2 à 3 %).

L'étude de la cinétique, réalisée dans différents mélanges eau - dioxanne, nous montre que la constante de vitesse décroît au fur et à mesure que la teneur en eau diminue.

Nous avions vu précédemment que la décroissance de la constante de vitesse pouvait être justifiée par une solvatation plus grande des molécules réagissantes, provoquant une diminution d'entropie de la réaction. Dans le cas de l'hydrolyse du chloroformiate d'éthyle, on peut supposer une interaction entre le soluté et le dioxanne qui croît avec l'augmentation de la teneur en dioxanne du mélange solvant. Cette hypothèse peut également justifier le fait que la théorie d'EYRING et LAIDLER (38), fondée uniquement sur des interactions électrostatiques entre ions et molécules dipolaires ou entre deux molécules dipolaires, ne soit pas vérifiée.

Etant donné les valeurs obtenues pour l'entropie d'activation et le nombre de molécules d'eau intervenant au cours de la réaction, il y a de fortes chances pour que le mécanisme soit du type SN_2. Il est en effet généralement admis (70, 80) que la pente de la droite, figurant le tracé du logarithme de la constante de vitesse en fonction du logarithme de la concentration en eau du solvant, prend une valeur comprise entre 6 et 7 pour les réactions du type SN_1 et une valeur beaucoup plus faible, comprise entre 2 et 3, pour les réactions du type SN_2.

2. *Ethanolyse du chlorure de benzoyle*

Les chlorures d'acide réagissent sur les solvants hydroxyliques suivant le schéma général

$$R\,COCl + R'OH \longrightarrow RCOOR' + HCl$$

De nombreux exemples sont cités et les auteurs (81 - 86) ont conclu que la réaction est complète et procède d'un mécanisme du type SN.

S'intéressant au rôle du solvant sur le déroulement et sur la vitesse d'une réaction chimique, de nombreux chercheurs ont réalisé leurs expériences dans des solvants différents et, principalement, dans des solvants mixtes. Généralement, l'alcoolyse des chlorures d'acide a été préférée à l'hydrolyse étant donné que peu de solvants organiques sont miscibles à l'eau et que, par ailleurs, peu de chlorures d'acide sont solubles dans l'eau. Un alcool est plus facilement associé à un solvant organique que l'eau.

La plupart des travaux ont été réalisés par titrimétrie ou par conductimétrie.

La solution de chlorure d'acide dans un solvant organique a généralement une conductibilité extrêmement faible. L'addition d'un alcool, entraînant la formation d'acide chlorhydrique, modifie la conductibilité de la solution de façon très appréciable. Toutefois, l'acide chlorhydrique n'est pas complètement dissocié dans le milieu considéré et les auteurs (65) sont alors placés dans le cas défavorable des électrolytes faibles que nous avons indiqué précédemment. Ils ont pourtant conservé cette technique et procédé à un étalonnage en réalisant 4 ou 5 dilutions à partir de la solution finale où tout a réagi. La mesure de la conductibilité de ces mélanges intermédiaires leur fournit le moyen d'atteindre la constante de vitesse de la réaction.

Cette méthode est, à notre avis, source d'erreurs nombreuses et importantes. Elle ne peut conduire qu'à un résultat imprécis.

Nous avons, pour notre part, procédé à l'étude thermocinétique de cette réaction dans les conditions déjà indiquées en mélangeant 2 cm3 de solution de chlorure de benzoyle (≃ 0,1 M) dans du dioxanne à 8 cm3 d'éthanol. La solution obtenue (≃ 0,02 M) est dosée suivant la méthode décrite en annexe.

Les thermogrammes exploités à l'aide des équations correspondant aux cinétiques du premier ordre nous ont donné les résultats rassemblés tableau XII, avec pour valeur moyenne :

$$k = 2,10 \pm 0,02 \ h^{-1}$$
$$\Delta H = -19,5 \pm 0,2 \ kcal.mole^{-1}$$

TABLEAU XII

Ethanolyse du chlorure de benzoyle à 25°C
(Solvant éthanol - dioxanne - 80/20 vol)

Essai n°	k (h^{-1})	ΔH ($kcal.mole^{-1}$)
1	2,127 ± 0,007	- 19,142 ± 0,113
2	2,105 ± 0,008	- 19,881 ± 0,139
3	2,128 ± 0,017	- 19,553 ± 0,278

Nous pensons que l'étude de la cinétique de cette réaction est très intéressante malgré le peu de résultats que nous proposons. Elle confirme que, pour l'étude cinétique de phénomènes lents, la microcalorimétrie est susceptible de remplacer la plupart des techniques de mesures physiques, principalement lorsque les conditions opératoires ne sont pas favorables à une application aisée de ces techniques.

C O N C L U S I O N

Les résultats fournis par l'analyse cinétique d'un processus chimique et les grandeurs thermodynamiques qui en découlent présentent, tant du point de vue fondamental que du point de vue pratique, un intérêt multiple :

Afin de rendre compte des mesures cinétiques, le chercheur est conduit à déterminer les formes intermédiaires et à proposer un mécanisme de réaction.

Ces mêmes mesures fournissent à l'industriel des indications sur les précautions à prendre pour éviter les actions néfastes de certaines substances (inhibition, catalyse parasite...).

Le calcul thermodynamique, pour sa part, permet de prévoir dans quelles conditions le système chimique est susceptible d'évoluer dans le sens le plus favorable.

La calorimétrie permet d'atteindre simultanément ces grandeurs cinétiques et thermodynamiques. Elle remplace avantageusement la plupart des techniques d'études cinétiques habituellement employées. La détermination des constantes, par la mesure du débit thermique lié à la réaction, n'implique aucune restriction concernant le solvant ou les réactifs en présence.

Nous avons développé, à l'aide d'un microcalorimètre CALVET, l'étude thermocinétique de quelques réactions organiques lentes, dans des conditions qui ne sont pas particulièrement favorables à l'application des techniques courantes.

Parmi les différents types de calorimètres généralement utilisés, le microcalorimètre CALVET est en effet particulièrement bien adapté à l'étude des réactions lentes. Son extrême sensibilité et la stabilité de son zéro expérimental permettent de suivre l'évolution d'un système pendant plusieurs jours. L'enregistrement continu du débit thermique permet de résoudre les problèmes cinétiques de réactions simples ou complexes (réactions successives ou compétitives). Ce résultat n'est pas facile à obtenir avec les calorimètres classiques du type intégrateur.

Nous avons adapté l'équation fondamentale de TIAN aux cinétiques de réactions de différents ordres. L'exploitation des données calorimétriques,à l'aide d'un programme de régression non linéaire fondé sur le principe de l'ajustement des paramètres d'une équation par la méthode des moindres carrés, conduit aux grandeurs cinétiques et aux enthalpies de réactions.

Le principe de la méthode calorimétrique et le mode de traitement des thermogrammes assurent une précision supérieure à celle fournie par la plupart des techniques classiques, grâce à un excellent contrôle de la température et au fait que toute subjectivité, inévitable dès qu'intervient un tracé graphique ou une correction manuelle, est ici supprimée.

Afin de vérifier la validité de la méthode et l'exactitude des équations proposées, nous avons réalisé la cinétique, parfaitement connue, de la saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse en milieu hydroalcoolique (éthanol azéotrope). Les résultats de cette étude ont pu être comparés d'une part, à ceux obtenus conjointement par conductimétrie, d'autre part, aux données de la littérature. La valeur obtenue pour la constante de vitesse est entachée d'une imprécision moins grande en microcalorimétrie qu'en conductimétrie. L'analyse des sources d'erreurs possibles justifie cette meilleure précision.

Nous avons ensuite poursuivi l'étude de cette réaction à différentes températures afin d'obtenir les grandeurs thermodynamiques classiques. Les valeurs obtenues confirment celles de

la littérature.

La validité du protocole expérimental étant alors admise, nous avons, par la suite, réalisé l'étude de plusieurs réactions du premier ou du second ordre. Notre choix s'est porté sur des réactions simples et classiques mais nous avons toujours opéré dans des solvants organiques ou des mélanges hydroorganiques. C'est en effet dans ces solvants que les difficultés opératoires apparaissent, le comportement des réactifs n'étant pas toujours bien défini en milieu non aqueux.

Nous avons tout d'abord poursuivi l'étude de la saponification en opérant sur quelques esters à chaîne droite dans l'alcool correspondant au groupement alcoxy de l'ester considéré. La vitesse de réaction augmente au fur et à mesure que le nombre d'atomes de carbone croît, alors que l'enthalpie de la réaction ne varie pas. On peut donc considérer que l'enthalpie de saponification d'une molécule d'ester primaire est constante.

L'étude, réalisée dans des alcools dont le groupement alcoxy est différent de celui de l'ester, donne lieu au phénomène d'interestérification, catalysé par les ions hydroxyles, que nous avons pu observer par chromatographie en phase gazeuse. Cette interestérification se produit avec un dégagement de chaleur trop faible pour modifier de façon sensible le thermogramme enregistré. Aux erreurs d'expériences près, l'enthalpie des réactions étudiées correspond à celle obtenue précédemment.

La quaternation des amines tertiaires a fait l'objet d'études antérieures qui font apparaître de grandes difficultés expérimentales. L'instabilité de l'iodure de méthyle en solution dans l'éthanol et la formation, entre ce réactif et le solvant, d'un complexe par transfert de charge qui se comporte comme un électrolyte faible, sont parmi les principales causes de l'échec de l'étude conductimétrique.

La microcalorimétrie permet d'étudier, sans aucune difficulté, ce type de réaction. Nous avons réalisé l'étude thermoci-

nétique de l'action de l'iodure de méthyle sur la tripropylamine et la triéthylamine.

La vitesse de la réaction décroît lorsque l'encombrement stérique autour de l'azote augmente, tandis que l'enthalpie est la même dans les deux cas.

La solvolyse des chlorures d'acide, effectuée dans un milieu tel que le solvant, en grand excès, est en même temps réactif, procède de réaction du premier ordre. Nous avons étudié l'hydrolyse du chloroformiate d'éthyle. Les mesures thermocinétiques, qui ont pu également être contrôlées par les mesures conductimétriques, ont été réalisées à plusieurs températures et dans différents mélanges solvants. Les grandeurs cinétiques et thermodynamiques qui en découlent, sont conformes à celles généralement admises pour ce type de réactions. Le nombre de molécules d'eau intervenant dans la réaction (2,2) confirme les hypothèses admises par d'autres auteurs en faveur du déroulement de la réaction suivant le mécanisme SN_2.

La solvolyse du chlorure de benzoyle par l'éthanol absolu pris comme solvant se prête difficilement à des mesures conductimétriques. En effet, parmi les produits obtenus, l'acide chlorhydrique n'est pas complètement dissocié. Il n'y a pas proportionnalité entre la concentration de l'acide et la conductibilité de la solution. La première des conditions nécéssaires à la bonne marche d'une expérience conductimétrique n'est plus respectée. Certains auteurs ont alors recours à un étalonnage, par dilution de la solution finale, mais la précision obtenue ne peut pas être très grande. La microcalorimétrie, par contre, permet de suivre aisément le déroulement de cette réaction. La valeur de la constante de vitesse est obtenue, pour chacune des mesures, avec une précision inférieure à 1 %.

Nous pensons avoir montré, par ces exemples, que la microcalorimétrie CALVET est une technique commode, efficace et

précise, pour l'étude cinétique de réactions en solution. Nous avons pu résoudre quelques problèmes de cinétiques dans le domaine de la chimie organique alors que les mesures physiques dans les solvants non aqueux sont souvent difficiles. Dans un premier temps, nous nous sommes limité à des réactions simples ne faisant intervenir qu'une seule constante de vitesse. Nous projetons d'étendre ultérieurement l'application de la méthode thermocinétique proposée à l'étude de quelques types de réactions complexes.

/7-) N N E X E I

PURIFICATION DES PRODUITS - PREPARATION DES SOLUTIONS

I - REACTIONS DE SAPONIFICATION

L'éthanol utilisé pour l'étude de la saponification des esters est le produit commercial à 95 %, soigneusement distillé.

Pour étudier l'influence de la constante diélectrique sur la vitesse de la réaction, nous avons mesuré la teneur en eau de l'alcool azéotrope et des différents mélanges solvants utilisés, par la méthode de KARL FISCHER (87).

L'eau utilisée pour la préparation de solutions est bidistillée et bouillie avant utilisation pour en chasser le CO_2. Elle est ensuite conservée dans des flacons de verre avec barbotage d'azote.

L'acétate d'éthyle est un produit RIEDEL de HAEN. Il est purifié à reflux pendant 6 heures en présence d'anhydride acétique et de quelques gouttes d'acide sulfurique. Il est ensuite distillé. Le distillat est agité en présence de $K_2 CO_3$, filtré et redistillé (88).

La solution d'ester dans l'éthanol, préparée par pesée est vérifiée par un dosage quantitatif en réalisant une saponification rapide en présence de DMSO (89). Elle est éventuellement ajustée à la concentration désirée.

Le même traitement a été appliqué aux différents esters que nous avons été amené à utiliser.

Au cours de la préparation de solutions alcooliques de potasse, il convient d'éviter la carbonatation que subit à l'air libre toute solution diluée d'alcali. Nous avons alors préparé une solution saturée de potasse dans laquelle le carbonate neutre de potassium, $K_2 CO_3$, est insoluble.

La potasse pure en pastilles (produit RIEDEL de HAEN) est desséchée sous vide en présence d'acide sulfurique et introduite,par petites quantités,dans l'éthanol afin d'éviter un trop grand dégagement de chaleur qui favoriserait l'attaque de l'alcool.

La solution saturée, filtrée sur verre fritté de porosité 4,est ensuite diluée afin d'obtenir la concentration désirée.

Toutes ces opérations sont effectuées dans une boîte à gants munie d'un dispositif permettant la circulation d'air sec et décarbonaté.

Le dosage est effectué à l'aide d'une solution titrée d'acide sulfurique ou de quantités de phtalate acide de potassium pesées avec précision.

Cette solution est ensuite conservée en présence d'un agent décarbonatant (chaux sodée).

II - REACTIONS DE QUATERNATION DES AMINES TERTIAIRES

L'iodure de méthyle est un produit PROLABO.

Il est chauffé à reflux pendant une heure environ sur poudre d'argent, puis distillé sous pression atmosphérique (éb. : 42,5°C). Le distillat est prélevé sous un intervalle de température de 0,1°C et conservé sur poudre d'argent pour éviter la présence d'ions iodure.

L'alcool utilisé pour la préparation des solutions est l'alcool absolu du commerce purifié suivant la méthode de LUND et BJERRUM (90). Il est conservé sur tamis moléculaire 3 Å dans un flacon rodé.

Les solutions d'iodure de méthyle dans l'éthanol jaunissent à la lumière et à température ambiante. Nous les avons conservées dans un réfrigérateur dans des flacons colorés.

Le dosage de ces solutions (91) est effectué au moment de leur utilisation. On ajoute à la solution d'iodure de méthyle un excès de nitrate d'argent sous forme de solution titrée et on laisse déposer une nuit (la réaction est relativement lente à température ambiante). Il se forme un précipité floculant jaune d'iodure d'argent. Le dosage se fait à l'aide de thiocyanate de potassium titré (0,1M) en solution aqueuse en présence d'une solution nitrique de fer ferrique (alun de fer et d'ammonium en solution saturée ≃ 140g/l. L'addition de thiocyanate produit une coloration brun-rouge qui disparaît rapidement après agitation. Au virage, une goutte de réactif produit une coloration orangée qui persiste après agitation. La couleur de la solution peut être plus facilement observée lorsque le précipité est déposé.

La tripropylamine et la triéthylamine sont des produits RP PROLABO. Elles sont purifiées par distillation (éb. tripropylamine =156°C,éb. triéthylamine =90°C).

Les amines tertiaires sont des bases relativement fortes (pka ≃ 5). Elles sont dosées quantitativement par une solution titrée d'acide chlorhydrique. La mesure est réalisée à l'aide d'un titrigraphe automatique TACUSSEL TL 4 couplé à un enregistreur type EPL 1. Cet appareil permet de suivre en continu la variation de potentiel due à la neutralisation de la base. Le saut de potentiel correspondant au point d'équivalence est suffisamment marqué pour permettre de doser la solution avec une imprécision de l'ordre de 0,5 %.

III - REACTIONS DE SOLVOLYSE DES CHLORURES D'ACIDE

Le chloroformiate d'éthyle est un produit RP PROLABO. Il est distillé à pression normale (éb. = 95°C).Le distillat est prélevé dans un intervalle de température de 0,1°C.

Le chlorure de benzoyle est un produit pur PROLABO. Il est distillé sous pression réduite (éb. = 70°C/ ≃ 10 mm Hg).

Les solutions de chloroformiate d'éthyle et de chlorure de benzoyle sont dosées, après hydrolyse, par potentiométrie.

Le dioxanne, utilisé comme solvant,est le produit pur PROLABO. Il est chauffé à reflux pendant 7 à 8 heures en présence d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, on ajoute des pastilles de soude en excès, on agite le mélange et on le porte de nouveau à reflux pendant 7 heures. Il y a séparation en deux

phases. On retire la phase aqueuse. Le reste de la solution, séché sur $CaCl_2$ est mis à reflux pendant 24 heures en présence de sodium métallique. Le produit final est alors distillé. On recueille la fraction passant entre 100 et 102°C sous 760 mm.

L'alcool et l'eau sont purifiés et conservés comme précédemment.

ANNEXE II

I - PRINCIPE DE LA DETERMINATION DES PARAMETRES D'UNE EQUATION PAR REGRESSION NON LINEAIRE

L'exploitation des courbes enregistrées en microcalorimétrie ou en conductimétrie a été réalisée à l'aide d'un programme de régression non linéaire, sur ordinateur I.B.M. 1130.

La méthode consiste à déterminer la meilleure estimation des paramètres d'une équation en minimisant la somme des carrés des écarts entre les points expérimentaux et le modèle théorique proposé (30 à 32).

Supposons que le modèle soit de la forme

$$Y = f\left[X_1, X_2 \ldots X_k, P_1, P_2 \ldots P_p\right] + \epsilon \qquad \{1A\}$$

où **X** sont les variables dépendantes

P les grandeurs à déterminer dont nous ne connaissons que des valeurs approchées

et ϵ une erreur aléatoire, indépendante, normalement distribuée de moyenne nulle et de variance σ^2

Si nous posons $\mathbf{X} = \left[X_1, X_2 \ldots X_k\right]$

$$\mathbf{P} = \left[P_1, P_2 \ldots P_p\right]$$

nous pouvons écrire l'équation {1A} sous une forme simplifiée

$$Y = f\left[\mathbf{X}, \mathbf{P}\right] + \epsilon \qquad \{2A\}$$

Si nous faisons n observations de la forme

$$Y_u,\ X_{1_u}\ ,\ X_{2_u}\ \ldots\ X_{k_u}$$

pour $u = 1,2 \ldots n$, le modèle peut s'écrire :

$$Y_u = f\left[X_{1u}, X_{2u}, \ldots X_{ku}, P_1\ , P_2\ , \ldots P_p\right] + \epsilon_u \qquad \{3A\}$$

ou sous forme simplifiée

$$Y_u = f\left[X_u, P\right] + \epsilon_u \qquad \{4A\}$$

La somme des carrés des erreurs, pour le modèle proposé, est définie par :

$$S(P) = \sum_{u=1}^{n} \epsilon_u^2 = \sum_{u=1}^{n} \left\{Y_u - f\left[X_u, P\right]\right\}^2 \qquad \{5A\}$$

Puisque Y_u et X_u sont des valeurs expérimentales fixées, la somme des carrés est une fonction de P. Nous appelerons $\hat{P}$ la valeur de P qui minimise $S(P)$. C'est cette grandeur que nous voulons déterminer.

Pour résoudre le problème, nous avons utilisé la méthode de linéarisation. Elle s'effectue par rapport aux paramètres, à l'aide d'un développement de TAYLOR limité au premier ordre.

Si $P_{10}, P_{20}, \ldots\ldots P_{p0}$ sont les valeurs initiales des paramètres $P_1, P_2 \ldots P_p$, ces valeurs sont améliorées par des itérations successives.

Posons $P_o = (P_{10}, P_{20} \ldots . P_{p0})$ Le développement de TAYLOR, limité au premier ordre du modèle précédent {4A} conduit à :

$$f\left[X_u, P\right] = f\left[X_u, P_o\right] + \sum_{i=1}^{p} \left\{\frac{\delta f\left[X_u, P\right]}{\delta P_i}\right\}_{P_i = P_{io}} \left[P_i - P_{io}\right] \qquad \{6A\}$$

Si nous posons

$$f_u^o = f\left[X_u , P_o\right]$$

$$\beta_i^o = \left[P_i - P_{io}\right]$$

$$Z_{iu}^o = \left[\frac{\delta f\left[X_u, P\right]}{\delta P_i}\right]_{P = P_o}$$

On peut écrire :

$$Y_u - f_u^o = \sum_{i=1}^{p} \beta_i^o Z_{iu}^o + \epsilon_u \qquad \{7A\}$$

Nous aboutissons à un modèle linéaire et nous pouvons estimer la valeur des paramètres β_i^o en appliquant la méthode classique des moindres carrés.

En remplaçant P_{io} précédent par la valeur P_{i1} trouvée et en adoptant le même processus de calcul, on aboutit à une autre série de valeurs estimées P_{i2} et ainsi de suite.

Ce processus itératif continue tant que la solution converge et tant que la différence entre la somme des carrés des résidus de deux itérations successives excède une valeur définie à l'avance (10^{-4} ou 10^{-5}).

II - EXEMPLE DE RESOLUTION D'EQUATION NON LINEAIRE

Nous reproduisons ci-après un exemple de résolution de thermogramme réalisé à l'aide du programme de régression non linéaire.

Nous fournissons,au départ une valeur estimée des grandeurs à déterminer (paramètres à ajuster). A partir de ces valeurs et de l'équation proposée, l'ordinateur effectue :

- le calcul des Y estimés
- la différence (Y expérimental - Y estimé)
- la somme des carrés des écarts.

A chaque itération, les paramètres à ajuster sont modifiés (DELTA P appliqué). Le processus de calcul recommence et donne :

- la nouvelle valeur des paramètres
- l'écart-type
- l'intervalle de confiance (écart-type x t de STUDENT-FISHER)
- un test sur l'importance de l'erreur (signification), symbolisé par * * * lorsque le calcul est significatif.

A la fin du calcul, le programme fournit :

- la valeur Y expérimental
- la nouvelle valeur Y estimé
- la différence réduite : (Y expérimental - Y estimé)/ écart-type des résidus
- un test des suites permettant de savoir si l'erreur commise sur les mesures est aléatoire.

Le traceur de courbes effectue ensuite le tracé de la courbe expérimentale et celui de la courbe calculée après ajustement des paramètres (Figure 16).

SAPONIFICATION ACHET-KOH (0.100M) DANS ETOH-H2O (456 M2O/L) . . .

10 POINTS EXPERIMENTAUX 4PARAMETRES

PARAMETRES	A AJUSTER
0.345000E 04	
0.750000E 04	1
0.900000E 01	1
0.950000E-01	

SOLUTION DE DEPART

	Y EXPERIMENTAL	Y ESTIME	DIFFERENCE
0.2400E 03	0.1170E 04	0.1164E 04	0.6483E 01
0.2500E 03	0.1094E 04	0.1089E 04	0.4506E 01
0.2600E 03	0.1027E 04	0.1022E 04	0.4432E 01
0.2700E 03	0.9660E 03	0.9610E 03	0.4989E 01
0.2800E 03	0.9100E 03	0.9050E 03	0.4984E 01
0.2900E 03	0.8600E 03	0.8537E 03	0.6223E 01
0.3000E 03	0.8123E 03	0.8067E 03	0.5531E 01
0.3100E 03	0.7677E 03	0.7635E 03	0.4161E 01
0.3200E 03	0.7287E 03	0.7236E 03	0.5008E 01
0.3300E 03	0.6918E 03	0.6868E 03	0.4914E 01
0.3400E 03	0.6565E 03	0.6528E 03	0.3683E 01
0.3500E 03	0.6250E 03	0.6212E 03	0.3778E 01
0.3600E 03	0.5957E 03	0.5918E 03	0.3834E 01
0.3700E 03	0.5685E 03	0.5645E 03	0.3957E 01
0.3800E 03	0.5423E 03	0.5390E 03	0.3231E 01
0.3900E 03	0.5187E 03	0.5152E 03	0.3418E 01
0.4000E 03	0.4958E 03	0.4930E 03	0.2766E 01
0.4100E 03	0.4742E 03	0.4721E 03	0.2003E 01
0.4200E 03	0.4550E 03	0.4526E 03	0.2346E 01

SOMME DES CARRES DES ECARTS	0.36979E 03
ECART TYPE DES RESIDUS	0.46639E 01
DEGRES DE LIBERTE	17
T STUDENT A 0.95	2.109
T STUDENT A 0.99	2.898
T STUDENT A 0.999	3.965

MATRICE DE CORRELATION DES DERIVEES

0.1000E 01 -0.9962E 00
-0.9962E 00 0.1000E 01

********** ITERATION 1

ECART-TYPE DES RESIDUS 0.68908E 00 SOMMES DES CARRES 0.80722E 01 0.80722E 01

PARAMETRE	DELTA P TROUVE	DELTA P APPLIQUE	NOUVELLE VALEUR	ECART TYPE	INTERVALLE DE CONFIANCE A 0.95	SIGNIFICATION
1			0.34500E 04			
2	0.56485E 01	0.56485E 01	0.75056E 04	0.17911E 02	0.37789E 02	***
3	-0.74464E-01	-0.74464E-01	0.89255E 01	0.35676E-01	0.75270E-01	***
4			0.95000E-01			

MATRICE DE CORRELATION DES DERIVEES

0.1000E 01 -0.9961E 00
-0.9961E 00 0.1000E 01

********** ITERATION 2

ECART-TYPE DES RESIDUS 0.68868E 00 SOMMES DES CARRES 0.80627E 01 0.80627E 01

PARAMETRE	DELTA P TROUVE	DELTA P APPLIQUE	NOUVELLE VALEUR	ECART TYPE	INTERVALLE DE CONFIANCE A 0.95	SIGNIFICATION
1			0.34500E 04			
2	0.31882E 00	0.31882E 00	0.75059E 04	0.17643E 02	0.37225E 02	***
3	0.10591E-02	0.10591E-02	0.89265E 01	0.34975E-01	0.73792E-01	***
4			0.95000E-01			

ITERATION TERMINEE

Y EXPERIMENTAL	Y ESTIME	DIFFERENCE	INTERVALLE
0.11706E 04	0.11700E 04	0.74030E 00	0.85911E 00
0.10943E 04	0.10955E 04	-0.17757E 01	0.69755E 00
0.10273E 04	0.10278E 04	-0.81748E 00	0.57160E 00
0.96600E 03	0.96628E 03	-0.41079E 00	0.47789E 00
0.91000E 03	0.91007E 03	-0.10958E 00	0.41354E 00
0.86300E 03	0.85863E 03	0.19844E 01	0.37497E 00
0.81230E 03	0.81143E 03	0.12592E 01	0.35719E 00
0.76770E 03	0.76801E 03	-0.46453E 00	0.35422E 00
0.72870E 03	0.72800E 03	0.10163E 01	0.36037E 00
0.69180E 03	0.69102E 03	0.11200E 01	0.37126E 00
0.65650E 03	0.65680E 03	-0.44098E 00	0.38394E 00
0.62500E 03	0.62505E 03	-0.86861E-01	0.39667E 00
0.59570E 03	0.59556E 03	0.19914E 00	0.40846E 00
0.56850E 03	0.56810E 03	0.57264E 00	0.41884E 00
0.54230E 03	0.54250E 03	-0.29671E 00	0.42761E 00
0.51870E 03	0.51659E 03	0.15187E 00	0.43474E 00
0.49580E 03	0.49623E 03	-0.62856E 00	0.44029E 00
0.47420E 03	0.47528E 03	-0.15772E 01	0.44439E 00
0.45500E 03	0.45563E 03	-0.92699E 00	0.44714E 00

***** TEST DES SUITES

L'ALTERNANCE DES SIGNES DES RESIDUS EST ALEATOIRE SIGNIFICATION 0.194

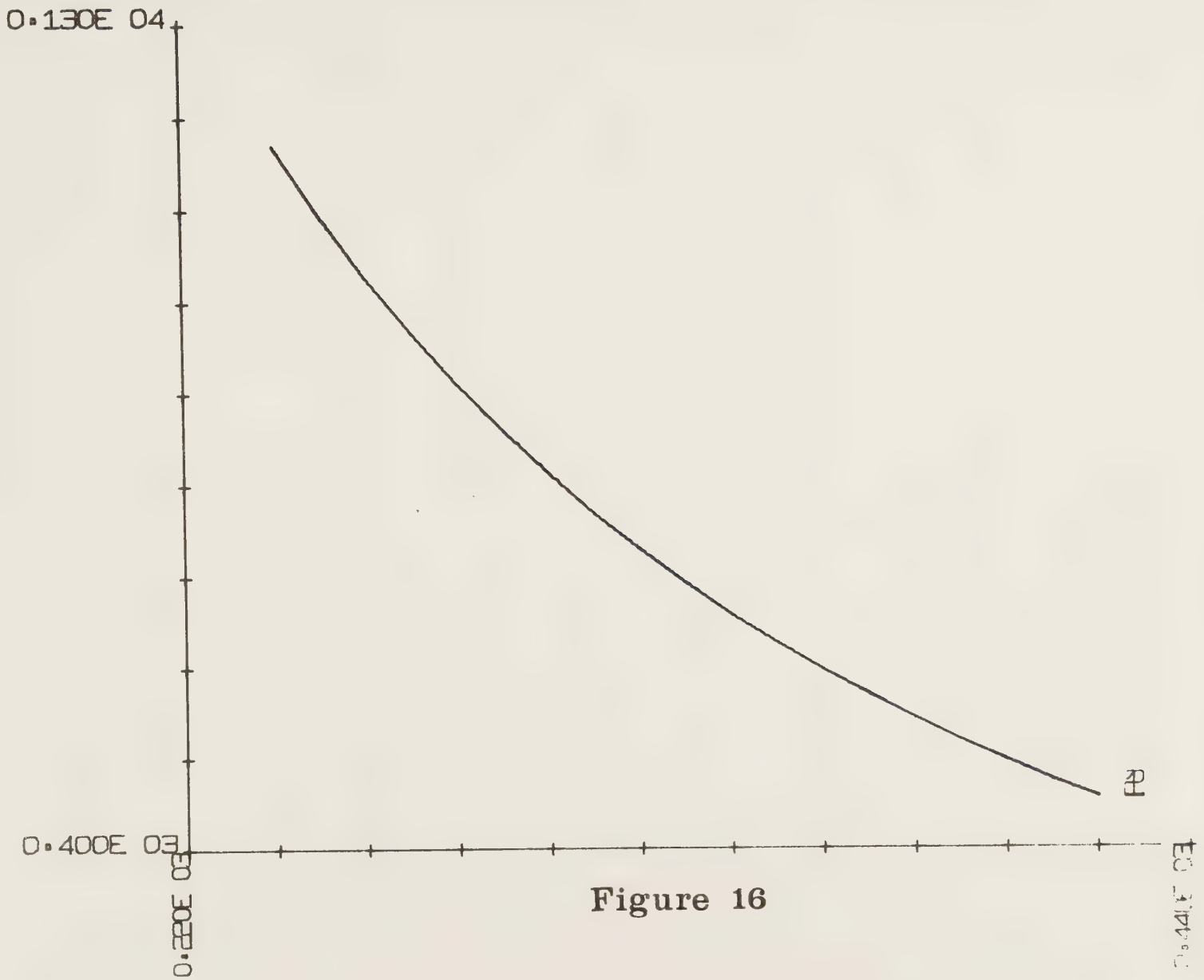


Figure 16

Afin de comparer les différents modes de résolution des thermogrammes que nous avons explicités (chapitre II), nous avons appliqué successivement chacune des équations établies. Nous donnons les résultats obtenus :

Réaction du premier ordre

L'équation {18} aboutit à

$$k = 0,4511 \pm 0,0015\ h^{-1}$$
$$\Delta H = -22,540 \pm 0,067\ \text{kcal. mole}^{-1}$$

L'expression simplifiée {38} donne

$$k = 0,4511 \pm 0,0015\ h^{-1}$$
$$\Delta H = -22,638 \pm 0,067\ \text{kcal. mole}^{-1}$$

L'expression $X(t) = \sigma W(t)$ ne tenant pas compte de l'inertie du microcalorimètre conduit à :

$$k = 0,4511 \pm 0,0015\ h^{-1}$$
$$\Delta H = -24,473 \pm 0,081\ \text{kcal. mole}^{-1}$$

Réaction du second ordre (quantités stoechiométriques)

L'équation intégrée {22} donne :

$$k = 8,75 \pm 0,07\ \text{l.mole}^{-1}\ h^{-1}$$
$$\Delta H = -7,386 \pm 0,0037\ \text{kcal. mole}^{-1}$$

L'expression simplifiée {38} aboutit à :

$$k = 8,92 \pm 0,07\ \text{l.mole}^{-1}\ h^{-1}$$
$$\Delta H = -7,502 \pm 0,037\ \text{kcal. mole}^{-1}$$

A partir des valeurs :

$$k = 8,75 \text{ l.mole}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$\Delta H = - 7,386 \text{ kcal. mole}^{-1}$$

nous avons fait calculer les élongations, à des temps donnés, à partir, d'une part de l'équation {22}, d'autre part de l'expression $X(t) = \sigma W(t)$.

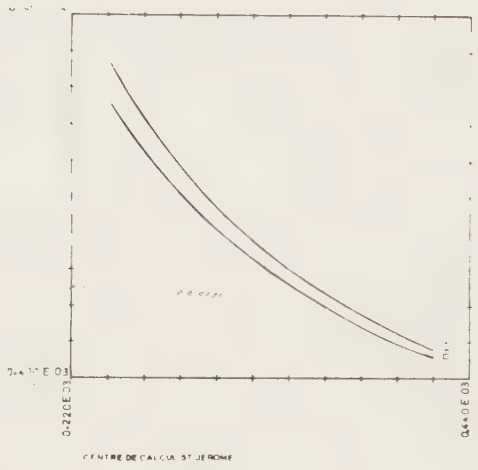


Figure 17

Nous avons fait tracer les courbes correspondantes (Figure 17). Nous constatons que les deux tracés se déduisent l'un de l'autre par translation dans le sens des abscisses, de la valeur τ (constante de temps du microcalorimètre).

Réaction du second ordre (quantités non stoechiométriques)

L'équation intégrée {27} aboutit à :

$$k = 9,46 \pm 0,15 \text{ l.mole}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$\Delta H = -7,370 \pm 0,097 \text{ kcal. mole}^{-1}$$

L'expression simplifiée {38} donne :

$$k = 9,53 \pm 0,15 \text{ l.mole}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$\Delta H = -7,492 \pm 0,102 \text{ kcal. mole}^{-1}$$

L'expression $X(t) = \sigma W(t)$, ne tenant pas compte de l'inertie du microcalorimètre, conduit à :

$$k = 9,81 \pm 0,16 \text{ l.mole}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$\Delta H = - 8,689 \pm 0,138 \text{ kcal. mole}^{-1}$$

L'examen de ces résultats montre que :

- Après un temps de réaction supérieur à une heure, le thermogramme représente bien l'allure cinétique du phénomène étudié.

- L'intégration directe de l'équation de TIAN {5} et l'expression simplifiée {38} conduisent sensiblement aux mêmes résultats.

- Ce n'est que dans le cas de réactions très lentes qu'on peut négliger l'inertie de l'appareil.

REMARQUE : Toutes ces valeurs numériques, ainsi que celles contenues dans les différents tableaux, constituent les résultats fournis directement par le calculateur. Tous les chiffres donnés ne sont donc pas significatifs.

BIBLIOGRAPHIE

1. H.J. BORCHARDT - F. DANIELS — J. amer. chem. Soc. (1957) 79, 41-6

2. P. BAUMGARTNER - P. DUHAUT — Bull. Soc. chim. Fr. (1960) 1187-92

3. M. LAZNIEWSKI — Bull. Acad. Pol. Sci. Série Sc. chim. géol. et géogr. Vol. VII n° 3 (1959) 157-68

4. B. JAKUSZEWSKI - M. LAZNIEWSKI — Bull. Acad. Pol. Sci. Série Sc. chim. géol. et géogr. Vol VII n° 3 (1959) 169-80

5. W. SWIETOSLAWSKI - J. SALCEWICZ — Roczn. Chim. (1934) 14, 621
Comptes rendus (1935) 199,935

6. F. BARRY — J. amer. chem. Soc. (1920) 42, 1911

7. J.M. STURTEVANT — J. amer. chem. Soc. (1937) 59, 1528
J. amer. chem. Soc. (1942) 64, 77

8. F. BECKER - F. SPALINK — Zeit. phys. Chem., Nelle Série Vol. 26 (1960) 1-15

9. F. BECKER - A. MAELICKE — Zeit. phys. Chem., Nelle Série Vol. 55 (1967) 280-95

" " — Zeit. phys. Chem., Nelle Série Vol. 61 (1968) 192-210

10. R. VILCU - I. CIOCAZANU — Rev. Roum. Chim. (1969) 14 - N° 4 429-39
Rev. Roum. Chim. (1969) 14 - N° 5 561-7

11. T.L. SMITH — J. phys. Chem. (1955) 59, 385-8

12. R. BUNSEN — Ann. Physik., (1870) 141 , 1

13. E.A. GUGGENHEIM — Phil. Mag. Vol. II, 7ème Série (1926 538

14. J.E. DUBOIS - H. HERZOG — Bull. Soc. chim. Fr. (1967) n° 6 1928

15. H. HERZOG — Thèse, PARIS (1968)

16. A. TIAN — Bull. Soc. chim. Fr. (1922) 31, 535
Bull. Soc. chim. Fr. (1923) 33, 4,42
C.R. Acad. Sci. Fr. (1924) 178,705
J. Chim. phys. (1933) 30, 665

17. E. CALVET - H. PRAT — Microcalorimétrie - Applications physico-chimiques et biologiques, MASSON, PARIS (1956)

18. E. CALVET - H. PRAT — Récents progrès en microcalorimétrie, DUNOD, PARIS (1958)

19. F.M. CAMIA, J.C. GARRIGUES - R. ROUX — J. Chim. phys. (1965) 62,1126

20. G. LAVILLE — C.R. Acad. Sci. Fr. (1955) 240, 1060
C.R. Acad. Sci. Fr. (1955) 240, 1195

21. E. CALVET - F.M. CAMIA — J. Chim. phys., (1958) 55,818-26

22. F.M. CAMIA — Revue de l'Institut Français des Combustibles et de l'Energie (1963) 1,703

23. J.C. GARRIGUES — Thèse,MARSEILLE (1967)

24. Y. THOUVENIN - C. HINNEN - A. ROUSSEAU — Coll. Int. Centre Nat. Rech. Sci. PARIS (1967) n° 156, 65-82

25. C. BRIE — Thèse, LYON (1971)

26. M. BERANGER-CALVET — J. Chim. phys., (1927) 24,325

27. E. CALVET — Thèse, PARIS (1932)

28. E. TOMMILA, A. KOIVISTO, J.P. LYYRA, K. ANTELL, S. HEIMO — Suomen Kemistilehti A, (1952) 47, 3-27

29. J.W. WALKER, S.A. KAY — J. chem. Soc., (1897), Vol. 71 489-508

J.W. WALKER — Proc. Roy. Soc., A. (1906) 78, 160

30. W.E. WENTWORTH — J. of chem. Ed. (1965), Vol. 42-2 96-103

31. N.R. DRAPER, H. SMITH — Applied regression analysis, Wiley Sons, NEW YORK (1966)

32. W.E. DEMING — Statistical adjustment of data, Wiley Sons, NEW YORK (1943)

33. W.A. WATERS — Trans. Faraday. Soc. (1938) 34-142

34. C. ZAHRA, L. LAGARDE — C.R. Acad. Sci. Fr. C (1968) 267, 940-3
Bull. Soc. Chim. Fr. (1969) 4,1092-7

35. C. ZAHRA, L. LAGARDE — C.R. Acad. Sci. Fr. C (1969) 269, 796-8

36. R. LIVINGSTON — Techniques of organic Chemistry Vol. VIII, A. WEISSBERGER Interscience Publishers, NEW YORK (1953)

37. S. KILPI, U.H. PURANEN — Zeit. phys. Chem., (1929) 145,109

38. K.J. LAIDLER, H. EYRING — Ann. N.Y. Acad. Sci. (1940) 39,303

39. E.S. AMIS, G. JAFFE — J. chem. Phys. (1942) 10,646

40. E.A. MOELWYN-HUGHES — Physical Chemistry - Pergamon Press, NEW YORK (1961)

41. K.J. LAIDLER, P.A. LANDSKROENER — Trans. Faraday Soc., (1956) 52,200-10

42. K.J. LAIDLER — Chemical Kinetics, Mc Graw Hill, NEW YORK (1950)

43. J.G. KIRKWOOD — J. chem. Phys., (1934) 2,351

44. J.G. KIRKWOOD, F.H. WEISTHEIMER — J. chem. Phys., (1938) 6, 506

45. G. AKERLOF — J. amer. chem. Soc., (1932) 54, 4125-39

46. H.S. HARNED, B.B. OWEN — The physical chemistry of electrolytic solutions, (1943)

47. S. VILLERMAUX, J. VILLERMAUX, R. GIBERT — J. Chim. phys., (1966) 63 n° 10, 1356-8

48. D.P. EVANS, J.J. GORDON, H.B. WATSON — J. chem. Soc., (1937) 1439

49. H.A. SMITH, H.S. LEVENSON — J. amer. chem. Soc., (1933) 81, 117

50. G. COSTEANU, O. LANDAUER, C. MATEESCU — Rev. Roum. Chim., (1968) 13, 155-61; Rev. Roum. Chim., (1970) 15, 27-32

51. A. VOIPIO — Ann. Acad. Sci. Fennicae, AII (1959) 92

52. E.S. AMIS — Solvent effects on reaction rates and mechanisms (1966) Academic Press, NEW YORK

53. E. TOMMILA — Suomen Kemistilehti B, (1966) 28, 73

54. E. TOMMILA, S. MALTAMO — Acta Chem. Scand., (1954) 8, 1152

55. J.F.M. CAUDRI — Rec. trav. chim., (1929) 48, 422

56. S. PATAI — The Chemistry of carboxylic acids and esters. Interscience Publishers, NEW YORK (1969)

57. N. MENTSCHUKIN — Zeit. phys. Chem., (1890) 6-41

58. C.A. WINKLER, C.N. HINSHELWOOD — J. chem. Soc., (1935) 1147

59. R.P. LARSEN, C.A. KRAUS — Proc. Nat. Acad. Sci., USA (1954) 40-70

60. H.C. BROWN — J. amer. chem. Soc., (1955) 77,1715

61. T. MUKAIYAMA, H. TANAKA — Bull. chem. Soc., Japan (1956) 29,908

62. M. CARREGA — Thèse Sciences, MARSEILLE (1959)

63. C. LASSAU, J.C. JUNGERS — Bull. Soc. chim. Fr., (1968) n° 7 2678-85

64. J.P. AUNE — Thèse Sciences, MARSEILLE (1969)

65. R.S. MULLIKEN — J. amer. chem. Soc., (1950) 72,600-8
J. Chim. phys., (1964) 61,20-38

66. I. POPOV, W.A. DESKIN — J. amer. chem. Soc., (1958) 80,2976-9

67. M.L. BENDER — Chem. Rev., (1960) 60,53

68. A. KIVINEN — Ann. Acad. Sci. Fennicae, AII (1961) n° 108

69. R.F. HUDSON — Chimia, (1961) 15,394

70. D.P.N. SATCHELL — Quater. Rev., (1963) 17,160

71. S.L. JOHNSON — Tetrahedron letters, (1964) 1481
J. amer. chem. Soc., (1964) 86,3819

72. C. FAURHOLT, J.C. GJALDBAECK — Dansk. Tidsskr. Farm., (1945) 19,255

73. I. LEVIN, L.A. POHORYLES, S. SAREL, V. USIELI — J. chem. Soc., (1963) 3949

74. E.W. GRUNDEN, R.F. HUSON — J. chem. Soc., (1961) 3748

75. R.F. HUDSON, M. GREEN — J. chem. Soc., (1962) 1055

76. E. TOMMILA, E. PAAKKALA, U.K. VIRTANEN, A. ERVA, S. VARILA — Ann. Acad. Sci. Fennicae, A II (1959) 91

77. R.F. HUDSON, B. SAVILLE — J. chem. Soc., (1955) 4114.

78. A.N. KAPPANA — Zeit. phys. Chem. A, (1932) 158, 3

79. E. TOMMILA — Acta chem. Scand., (1955) 9, 975

80. E. TOMMILA, M. TILLIKAINEN, A. VOIPIO — Ann. Acad. Sci. Fennicae, A II (1955) 65

81. G. BERGER, S.C.J. OLIVIER — Rec. trav. chim. Pays Bas, (1927) 46,516

82. J.F. NORRIS — J. amer. chem. Soc. (1928) 50, 181
J. amer. chem. Soc. (1935) 57, 141
J. amer. chem. Soc. (1939) 61, 141

83. A.A. ASHDOWN — J. amer. chem. Soc., (1930) 52,268

84. G.E.K. BRANCH, A.C. NIXON — J. amer. chem. Soc., (1936) 58,249

85. R. LEIMU — Ann. Univ. Turkuensis, A IV n° 3 (1935)

86. E. TOMMILA, A. NURRO, R. MUREN, S. MERENHEIMO, E. VUORINEN — Suomen Kemistilehti B, (1959) 32,

87. J. TRANCHANT — Mémorial des poudres, (1964-65) 46 119-28

88. K.J. LAIDLER, D. CHEN — Trans. Faraday. Soc., (1958) 1026

89. J.A. VINSON, J.S. FRITZ, C.A. KINGSBURY — Talanta, (1966), Vol. 13 , 1673-7

90. H. LUND, J. BJERRUM — Ber., (1931) 64,210

91. A.J. VOGEL — A textbook of practical organic chemistry,3 rd Ed. LONDON (1962)

Vu et permis d'imprimer
Marseille le 12 octobre 1972

le Président de l'Université